

**Titre:** Améliorer les performances environnementales des centrales à charbon pulvérisé via la co-combustion de combustible dérivé de déchets  
**Title:**

**Auteur:** Odile Géraldine Vekemans  
**Author:**

**Date:** 2015

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Vekemans, O. G. (2015). Améliorer les performances environnementales des centrales à charbon pulvérisé via la co-combustion de combustible dérivé de déchets [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.  
**Citation:** <https://publications.polymtl.ca/1816/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/1816/>  
**PolyPublie URL:**

**Directeurs de recherche:** Jamal Chaouki, & Jean-Philippe Laviolette  
**Advisors:**

**Programme:** Génie chimique  
**Program:**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

AMÉLIORER LES PERFORMANCES ENVIRONNEMENTALES DES CENTRALES À  
CHARBON PULVÉRISÉ VIA LA CO-COMBUSTION DE COMBUSTIBLE DÉRIVÉ DE  
DÉCHETS

ODILE GÉRALDINE VEKEMANS  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR  
(GÉNIE CHIMIQUE)  
AOÛT 2015



UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

AMÉLIORER LES PERFORMANCES ENVIRONNEMENTALES DES CENTRALES À  
CHARBON PULVÉRISÉ VIA LA CO-COMBUSTION DE COMBUSTIBLE DÉRIVÉ DE  
DÉCHETS

présentée par : VEKEMANS Odile Géraldine

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M LEGROS Robert, Ph. D., président

M. CHAOUKI Jamal, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. LAVIOLETTE Jean-Philippe, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. ROBERT Étienne, Ph. D., membre

M. ANTHONY Ben, Ph. D., membre

## DÉDICACE

*A ma grand-mère Mady, une femme d'exception*

## REMERCIEMENTS

Je tiens avant tout à remercier Jamal Chaouki de m'avoir permis de venir à Montréal, à l'École Polytechnique, pour y faire mon doctorat. Je le remercie pour sa confiance, pour son aide, pour ses conseils, pour les discussions que nous avons eues tant sur le projet en lui-même, que sur l'enseignement ou la vie en général. Je le remercie pour les responsabilités qu'il m'a accordées et qui m'ont permis d'en apprendre beaucoup plus que ce que j'aurais jamais imaginé.

Je remercie également Jean-Philippe Laviolette pour son aide tout au long du projet. Je le remercie pour sa disponibilité, pour son soutien et pour ses précieux conseils. Mon réacteur n'aurait jamais été construit et mes articles jamais écrit sans son appui.

Je tiens à remercier Dingrong Bai, Rouzbeh Jafari et Christine Crowe de chez Accordant Energy LLC<sup>®</sup>, pour leur aide tant d'un point de vue matériel (étant mes fournisseurs en combustibles) que pour leurs commentaires, leurs suggestions et leur disponibilité.

Je remercie Accordant Energy LLC<sup>®</sup> d'avoir mis en place et financé ce projet, et Wallonie Bruxelles International de m'avoir accordé une bourse d'étude. Mes fins de mois auraient été beaucoup plus difficiles sans leur aide.

Je tiens évidemment à remercier Robert, Yazid, Sylvain et Tristan pour leur aide précieuse. Sans eux le réacteur n'aurait jamais vu le jour et mes expériences auraient été beaucoup plus ardues. Je les remercie également de leur patience. Il m'a fallu du temps pour développer des connaissances ancrées dans la pratique, je n'y serais pas arrivée sans leur aide. Merci de m'avoir aidé, de m'avoir appris tant de choses et d'avoir été indulgents quand je faisais des erreurs.

Je remercie Jean, Martine, Gino et toute l'équipe technique du département pour leur assistance. Je remercie également l'équipe du secrétariat: Valérie, Louise, Hélène, Carmen et compagnie pour leur aide. J'en ai eu des demandes d'achat à écrire et à suivre et des problèmes à régler. Merci pour votre appui.

Je remercie également l'équipe des plombiers, des électriciens et des peintres de Polytechnique. J'ai fait appel à tant de vous! Je les remercie pour leur aide et leur gentillesse.

Je remercie Pierre Sauriol pour son écoute, pour ses conseils et pour sa bienveillance. Je le remercie de m'avoir encouragée à poursuivre, dans les moments où j'étais prête à tout laisser tomber.

Je remercie Laurent Spreutels d'être intervenu dans ma réunion avec Jean-Philippe. C'est grâce à lui que j'ai pu terminer mon modèle.

Je remercie Soumaya, Philippe, Milad, Amin, Mohammad, et tous les membres du groupe de recherche qui m'ont aidée durant mon projet.

Finalement je remercie Ariane de m'avoir accueillie au Canada, je la remercie de nos années de colocation, je la remercie de son écoute et de son soutien. Je remercie Mary et Rafaël pour les soirées sushi et les ballades à vélo le long du canal Lachine. Je remercie Anne-Lyse d'avoir été là pour moi. Nos soirées film dans cet appartement minuscule et surchauffé sont gravées à jamais dans ma mémoire. Je remercie Pauline pour nos moments passés ensemble, pour les bières à la Casa del Popolo et les glaces de Kem Coba. Je remercie Audry pour nos journées de travail acharné, pour son soutien, et pour ses corrections. Je remercie Charlotte pour toutes nos discussions, nos rires (et quelques pleurs). Je la remercie d'avoir été là quand j'avais besoin de quelqu'un et d'avoir partagé de si bons moments ensemble. Vous avez été ma deuxième famille au Canada.

Je remercie également Paul pour son accueil, son soutien, pour nos discussions et pour tous ces si beaux cadeaux qu'il m'a faits. Je remercie ma grand-mère Chantal pour son aide et pour nos moments ensemble. Je remercie mon père et mes frères d'être présents, compatissants, et de savoir me faire sourire, malgré la distance. Je remercie de tout cœur ma maman, merci de m'avoir soutenue même à distance, de m'avoir encouragée à faire cette thèse, et de m'avoir poussée à la terminer! C'est grâce à elle que j'ai eu l'idée de faire une thèse à Montréal.

Et évidemment je remercie Glenn. On s'est rencontré dans les couloirs de Polytechnique, et depuis ce jour ma vie n'a plus été la même. Merci pour ta présence, merci pour ton soutien, merci de me faire rire, merci pour tout.

## RÉSUMÉ

Le charbon fourni aux alentours de 28% des besoins mondiaux en énergie primaire et génère quelque 40% de l'électricité mondiale. Aux États-Unis, près de 650 centrales thermiques, dont la majorité est munie de bouilloires à charbon pulvérisé datant des années 80, produisent de l'électricité à partir du charbon. Dû au contenu intrinsèque en azote et en soufre du charbon, sa combustion est associée à des hauts taux d'émissions de NO<sub>x</sub> et de SO<sub>2</sub>, polluants atmosphériques causant entre autre chose des pluies acides.

En vue de réduire les émissions de SO<sub>2</sub> des centrales au charbon, cette thèse porte sur l'étude du comportement d'un combustible novateur nommé ReEF<sup>TM</sup> ou ReEngineered Feedstock<sup>TM</sup>, développé par la compagnie Accordant Energy LLC<sup>®</sup>, qui combine déchets non recyclables et sorbants alcalins. Les déchets ayant un haut pouvoir calorifique et ne contenant pas de soufre, et les sorbants alcalins (tel que le calcaire) étant capables de réagir avec le SO<sub>2</sub> et de le capter sous forme solide, la co-combustion de ce combustible permettrait de réduire les émissions de SO<sub>2</sub> au sein même de la chambre de combustion. Cette technologie, facile à mettre en place et ne nécessitant qu'un faible investissement initial ainsi que peu d'espace supplémentaire, permettrait d'éviter la construction coûteuse d'unités de traitement des fumées en aval des fournaies. Toutefois, la combustion imprudente de ce combustible pourrait avoir des conséquences désastreuses pour les propriétaires de centrale thermique. Cette thèse livre ainsi une des premières études expérimentales traitant de la co-combustion de charbon et de ReEF<sup>TM</sup> dans des conditions typiques des bouilloires à charbon pulvérisé.

Dans un premier temps, afin de nous familiariser avec le combustible à l'étude, la dégradation thermique d'un ReEF<sup>TM</sup> sans sorbant et de ses constituants est analysée par thermogravimétrie. L'analyse de plus de 70 échantillons à des vitesses de chauffe allant de 5°C/min à 400°C/min nous permet de conclure que la dégradation thermique du ReEF<sup>TM</sup> peut être vue comme la dégradation indépendante de chacun de ses composants pour peu que les limitations de transfert de chaleur soient prises en compte. Il n'y a donc pas d'interactions chimiques notables entre les composants du ReEF<sup>TM</sup> durant sa dévolatilisation.

Dans un second temps, les prestations de l'injection simultanée de charbon et de sorbants alcalins seuls ainsi que celles de la co-combustion de charbon et de ReEF<sup>TM</sup> sans sorbant sont comparées. Ceci est réalisé au sein d'un réacteur spécialement construit pour l'occasion, capable de reproduire

le mode de contact entre gaz et particules, les concentrations, les températures et les pressions typiques des bouilloires à charbon pulvérisé. En présence de  $\text{CaCO}_3$  et de  $\text{Ca(OH)}_2$ , des réductions des émissions de  $\text{SO}_2$  de l'ordre de 20% sont observées, réductions qui généralement augmentent avec l'augmentation du stoic (rapport molaire entre composés alcalins et soufre). En ce qui concerne la co-combustion de 20%th de ReEF<sup>TM</sup> et de charbon, une réduction des émissions de  $\text{SO}_2$  de l'ordre de 20% est également mesurée. La composition du ReEF<sup>TM</sup> (ratio fibres : plastiques) ne semble pas avoir un impact sur les émissions de  $\text{SO}_2$ . Les émissions de  $\text{HCl}$ , quant à elles, qui sont négligeables en présence de charbon avec et sans sorbant, sont de l'ordre de 20ppm en présence de ReEF<sup>TM</sup> et augmentent proportionnellement avec son contenu en plastique.

Dans un troisième temps, la co-combustion de charbon et de ReEF<sup>TM</sup> contenant du calcaire, un mélange de calcaire ( $\text{CaCO}_3$ ) et de bicarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ), ainsi qu'un mélange de calcaire et de trona ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) est étudiée. La quantité de sorbant dans le ReEF<sup>TM</sup> et les paramètres d'alimentations sont ajustés de façon à obtenir une alimentation du ReEF<sup>TM</sup> de 20%th comparé au charbon, à atteindre des ratios molaires totaux de composés alcalins versus contenu en soufre et en chlore de l'alimentation (stoics) de 1, 2 et 2.5 et à avoir des ratios molaires  $\text{Na}/\text{Ca}$  de 0, 0.1 en présence de trona et de  $\text{NaHCO}_3$  et de 0.5 en présence de  $\text{NaHCO}_3$  seul. De façon générale, comme dans le cas du sorbant seul, l'augmentation du stoic total de l'alimentation est associée à une capture accrue du  $\text{SO}_2$ . Pour un même stoic, l'utilisation de la combinaison déchets et calcaire au sein du ReEF<sup>TM</sup>, comparativement à l'utilisation de calcaire seul, permet d'atteindre des plus hauts niveaux de réductions des émissions de  $\text{SO}_2$ . La combinaison de sorbant à base de sodium et de sorbant à base de calcium permet même d'atteindre des niveaux records de réduction des émissions de  $\text{SO}_2$  de plus de 50%, dans le cas de l'utilisation de trona, et de l'ordre de 40% en présence de  $\text{NaHCO}_3$ , et ce pour un temps de résidence au sein du réacteur quatre fois que plus court que le temps de résidence typique des PCB. De plus, le contenu réduit en azote "combustible" du ReEF<sup>TM</sup>, comparativement au charbon, mène également à de plus faibles émissions de  $\text{NO}_x$ . La combustion de ReEF<sup>TM</sup> contenant du trona est même associée à des réductions des émissions de  $\text{NO}_x$  de plus de 50%, possiblement dues à des réactions de réduction de  $\text{NO}$  par le sodium. Finalement, en ce qui concerne les émissions de  $\text{HCl}$ , la capture du chlore par les sorbants permet d'atteindre des niveaux comparables à ceux obtenus dans le cas de la combustion de charbon seul.

Même si en termes d'émissions les résultats sont fort prometteurs, l'utilisation de ReEF™ contenant du sorbant est cependant associée à la formation de dépôts de cendres fondues dans le réacteur. Des sondes de déposition sont utilisées afin de comparer l'ampleur de la déposition en fonction de la composition en sorbant du ReEF™. Elles permettent d'identifier que la déposition, très sévère en présence de  $\text{NaHCO}_3$ , et d'autant plus sévère que le ratio Na/Ca est élevé, l'est moins en présence de ReEF™ avec calcaire seul, et ne l'est plus du tout en présence de trona. Ces résultats semblent indiquer la co-combustion de charbon et de 20%th de ReEF™ contenant du calcaire et du trona à un ratio Na/Ca=0.1 et à un stoic total de 2 comme la composition la plus adéquate pour une utilisation au sein des PCB existantes.

Toutes ces expériences impliquent une mesure unique des concentrations au sommet du réacteur, les concentrations étant associées à une alimentation en gaz et solide et à un profil de température le long du réacteur. Afin d'avoir un aperçu du comportement des gaz et particules au sein du réacteur, un modèle phénoménologique combinant plus de 30 cinétiques de réaction est développé. Ce modèle permet, sans aucun paramètre d'ajustement, de prédire les émissions de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{NO}_x$  mesurées en sortie du réacteur. Ce modèle est facilement adapté aux différentes compositions du ReEF™, et est capable de tenir compte des différentes tailles des particules. IL est alors utilisé pour évaluer les réductions potentielles associées à l'utilisation de ReEF™ à des temps de résidence et des températures mesurées au sein d'une bouilloire à charbon pulvérisé existante. Ces simulations indiquent que des réductions des émissions de  $\text{SO}_2$  jusqu'à 85% pourraient être atteintes en sortie de la bouilloire lors de la co-combustion de charbon et de ReEF™ avec calcaire et trona.

La co-combustion de ReEF™ au sein des bouilloires à charbon pulvérisé est donc pertinente en termes de performances environnementales des centrales à charbon, pour peu que la composition du ReEF™ soit judicieusement choisie et soit préalablement testée dans des conditions semblables à celles des PCB. De plus, étant donné qu'elle permet la production d'électricité à haut rendement à partir de déchets, elle est également pertinente en termes de valorisation énergétique des déchets.

## ABSTRACT

Coal supplies around 28% of the world's energy needs and produces some 40% of the world's electricity. In the United States, close to 650 coal power plants currently produce electricity from coal, the majority of which are equipped with pulverized coal boilers built in the 80's. Due to coal's intrinsic content in nitrogen and sulfur, its combustion is associated with high levels of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emissions, that are responsible, among other things, for acid rains.

In order to help reduce SO<sub>2</sub> emissions of coal power plant, this thesis focuses on the behaviour of a novel feedstock called ReEF™ or ReEngineered Feedstock™, developed by the company Accordant Energy LLC®, that combines non recyclable waste and alkaline sorbent. Since waste have a high calorific value and do not contain sulfur, and since alkaline sorbents (such as limestone) are able to react with SO<sub>2</sub> and capture it in solid state, co-combustion of ReEF™ and coal could reduce SO<sub>2</sub> emissions inside the furnace chamber itself. This technology easy to implement, as it requires a limited initial investment and limited additional space, could help avoid the construction of costly flue gas treatment unit downstream from the furnace. However, careless combustion of this engineered fuel could have disastrous consequences for the coal power plant owners. This thesis, then, deliver one among the first experimental study of co-combustion of coal and ReEF™ in conditions characteristic of pulverized coal boilers.

As a first step, in order to get familiarize with the feedstock under study, the thermal degradation of a ReEF™ without sorbent and of its components is analyzed by thermogravimetry. With the analysis of more than 70 samples at heating rates ranging from 5°C/min to 400°C/min we are able to conclude that ReEF™ thermal degradation can be seen as the independent thermal degradation of its components, as long as heat transfer limitations are taken into account. Thus, no substantial chemical interactions between ReEF™ components take place during its devolatilization.

During the second step of this study, performances of the co-firing of coal and sorbent are compared to that of co-combustion of coal and ReEF™ without sorbent. This is carried out in a reactor specially built for this study, capable of reproducing the contact mode between gas and particles, the concentrations, the temperature gradient and the pressure typical of pulverized coal boiler. SO<sub>2</sub> emissions reduction around 20% are observed in presence of CaCO<sub>3</sub> and of Ca(OH)<sub>2</sub> compared to the coal baseline, reduction that generally increased with the increase of sorbent



molar ratio compared to sulfur (also called stoic). As for the co-combustion of 20%th of ReEF<sup>TM</sup> and coal, a SO<sub>2</sub> emission reduction around 20% is also measured, with no clear effect of ReEF<sup>TM</sup> composition (fiber to plastic ratio). On the other hand, the HCl level that is negligible during coal combustion with and without sorbent, reaches around 20ppm in presence of ReEF<sup>TM</sup>, and increases proportionally with the ReEF<sup>TM</sup> plastic content.

The first step of this work consists in the study of the co-combustion of coal and ReEF<sup>TM</sup> containing limestone (CaCO<sub>3</sub>), a mix of sodium bicarbonate (NaHCO<sub>3</sub>) and limestone, as well as a mix of trona (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.NaHCO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O) and limestone. The amount of sorbent in the ReEF<sup>TM</sup> as well as the feeding parameters are adjusted to reach a 20%th feeding of ReEF<sup>TM</sup> compared to coal, to inject sorbents at a stoic of 1, 2 and 2.5 and to obtain Na/Ca molar ratios of 0, 0.1 with trona and NaHCO<sub>3</sub>, and 0.5 with NaHCO<sub>3</sub> only.

Globally, as in the case of sorbent alone, the increase of the total stoic of the feed leads to increased SO<sub>2</sub> capture. For a given stoic, to combine waste and limestone in the ReEF<sup>TM</sup>, compared to using limestone alone, allows to reach higher levels of SO<sub>2</sub> emissions reduction. The combination of sodium-based and calcium-based sorbent even leads to record SO<sub>2</sub> emissions reduction of more than 50% with trona, and more than 40% with NaHCO<sub>3</sub>, at gas residence time in the reactor four time smaller than typical residence time of PCB. Furthermore, the lower fuel-N content of the ReEF<sup>TM</sup>, compared to coal, also leads to lower NO<sub>x</sub> emissions. Combustion of ReEF<sup>TM</sup> with trona is even associated with NO<sub>x</sub> emissions reduction of more than 50%, possibly due to sodium induced NO reduction. Finally, regarding HCl emissions, chlorine capture by the sorbents leads to HCl levels comparable to that of coal alone.

Even if, from the point of view of pollutant emissions, the results are promising, co-feeding ReEF<sup>TM</sup> with sorbent was nonetheless associated with heavy formation of melted ash deposits in the reactor. Deposition probes are used to compare the magnitude of the deposition in function of the ReEF<sup>TM</sup> sorbent composition. With those probes, we are able to figure out that slag formation is quite severe in presence of NaHCO<sub>3</sub>, and all the more that the Na/Ca ratio is high, but is less severe in presence of limestone alone, and isn't at all problematic in presence of trona. Those results all seem to indicate that co-combustion of coal and 20%th ReEF<sup>TM</sup> containing limestone and trona at a Na/Ca ratio of 0.1 and at a total stoic of 2 is the most adequate composition for application in existing PCB.

In all those experiments a single measure of the emissions at the exit of the reactor is conducted, the emissions being associated with a federate of gas and solid and a temperature profile along the reactor. In order to gain insight regarding the behaviour of the gas and the particles inside the reactor, a phenomenological model combining more than 30 reaction kinetics is developed. This model allows us, without any fitting parameter, to predict the CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> emissions measured at the outlet of the reactor. This model is easily adapted to the different ReEF<sup>TM</sup> compositions and was able to take into account the various particle sizes. The model is then used to evaluate potential SO<sub>2</sub> emissions reduction that could be obtain with ReEF<sup>TM</sup> co-combustion for a residence time and a temperature profile measured in an existing pulverized coal boiler. Those simulations indicate that SO<sub>2</sub> emissions reduction up to 85% could be obtain at the exit of the furnace chamber with a 20%th coal feed substitution by ReEF<sup>TM</sup> containing limestone and trona.

Co-combustion of ReEF<sup>TM</sup> in pulverized coal boiler is therefore sensible from the point of view of pulverized coal boiler environmental performances, as long as the ReEF<sup>TM</sup> composition is chosen wisely and is tested beforehand in conditions similar to that of PCB. Furthermore, since ReEF<sup>TM</sup> co-combustion allows electricity production at high efficiency from waste, it is also sensible in terms of waste energetic valorization.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT .....	IX
TABLE DES MATIÈRES .....	XII
LISTE DES TABLEAUX.....	XVII
LISTE DES FIGURES.....	XIX
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	XXIII
LISTE DES ANNEXES.....	XXVI
CHAPITRE 1 INTRODUCTION .....	1
1.1 Motivations.....	1
1.1.1 Charbon et production d'électricité .....	1
1.1.2 Dommages associés aux émissions de SO <sub>2</sub> et de NO <sub>x</sub> .....	5
1.1.3 Généralités sur les bouilloires à charbon pulvérisé (PCB).....	6
1.2 Solution proposée.....	8
1.3 Objectifs .....	10
1.4 Structure de la thèse .....	10
CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE.....	12
2.1 Comment réduire l'impact environnemental des PCB?.....	12
2.1.1 Charbon: origine et caractéristiques de combustion .....	12
2.1.2 Contrôle des émissions polluantes des PCB .....	20
2.2 La co-combustion de combustible dérivé de déchets comme solution potentielle .....	43
2.2.1 Les combustibles dérivés de déchets.....	43

2.2.2 Exemples d'études de co-combustion.....	46
2.2.3 Problématique de scorification et d'encrassement.....	48
2.2.4 Effet du chlore.....	50
2.3 En bref.....	53
CHAPITRE 3 ARTICLE 1: THERMAL BEHAVIOR OF AN ENGINEERED FUEL AND ITS CONSTITUENTS FOR A LARGE RANGE OF HEATING RATES WITH EMPHASIS ON HEAT TRANSFER LIMITATIONS .....	54
Abstract .....	54
Nomenclature .....	55
3.1 Introduction .....	56
3.2 Experimental .....	59
3.2.1 Single Components .....	59
3.2.2 Engineered Fuel.....	60
3.2.3 Thermogravimetric Analysis.....	60
3.3 Heat Transfer Model .....	62
3.3.1 Evaluation of the sample temperature.....	62
3.3.2 EF devolatilization's prediction based on the heat transfer model .....	65
3.4 Results and Discussion.....	65
3.4.1 Devolatilization Analysis .....	65
3.4.2 EF devolatilization prediction .....	72
3.5 Conclusions .....	75
CHAPITRE 4 CONCEPTION, CONSTRUCTION ET OPÉRATION DU RÉACTEUR DE COMBUSTION .....	76
4.1 Conception et construction.....	76
4.1.1 Exigences de conception .....	76

4.1.2	Choix du type de réacteur.....	77
4.1.3	Dimensionnement.....	77
4.1.4	Instrumentation.....	82
4.2	Démarrage .....	87
4.3	Opération et modifications .....	87
CHAPITRE 5 ARTICLE 2: CO-COMBUSTION OF COAL AND WASTE IN PULVERIZED COAL BOILER.....		90
	Abstract .....	90
	Nomenclature .....	91
5.1	Introduction .....	93
5.2	Experimental .....	95
5.2.1	Pilot-scale combustion reactor (CR) .....	95
5.2.2	Fuel characteristics .....	96
5.2.3	Combustion conditions in the CR .....	97
5.3	Combustion model .....	98
5.3.1	Hypothesis .....	98
5.3.2	Reaction rates .....	99
5.3.3	Initial conditions and resolution .....	106
5.4	Results .....	109
5.4.1	Effect of feed composition and combustion environment on SO <sub>2</sub> emissions .....	110
5.4.2	Effect of feed composition on HCl emissions.....	112
5.4.3	Modeling results .....	113
5.5	Conclusion.....	118

CHAPITRE 6    ARTICLE 3: NOVEL WASTE DERIVED FUEL AS PARTIAL SUBSTITUTE FOR COAL TO IMPROVE THE ENVIRONMENTAL PERFORMANCE OF EXISTING COAL POWER PLANTS .....	120
Abstract .....	120
6.1    Introduction .....	121
6.2    Experimental .....	122
6.2.1    Materials.....	122
6.2.2    Experimental setup and procedures.....	124
6.3    ReEF™ technology description and potential.....	125
6.4    Co-feeding experiments results .....	129
6.4.1    Evolution with time of emissions and temperature during a test .....	129
6.4.2    Effect of feed composition and boiler conditions on SO <sub>2</sub> emissions .....	130
6.4.3    Effect of feed composition and boiler conditions on NO <sub>x</sub> emissions.....	131
6.4.4    Effect of feed composition and boiler conditions on HCl emissions.....	133
6.5    Conclusions .....	134
CHAPITRE 7    ARTICLE 4: REENGINEERED FEEDSTOCK™: A WASTE DERIVED FUEL CONTAINING ALKALINE SORBENT FOR PULVERIZED COAL BOILERS .....	135
Abstract .....	135
Nomenclature .....	136
7.1    Introduction .....	137
7.2    Experimental .....	138
7.2.1    Sorbent selection .....	138
7.2.2    Materials.....	140
7.2.3    Experimental apparatus and procedure .....	141
7.3    Model description.....	143

7.3.1 Sodium-based sorbent modeling .....	144
7.3.2 Heat, mass and momentum balance .....	145
7.4 Results .....	147
7.4.1 Effect of ReEF™ composition and boiler environment on SO <sub>2</sub> emissions .....	147
7.4.2 Effect of ReEF™ composition and boiler environment on NO <sub>x</sub> emissions .....	149
7.4.3 Effect of ReEF™ co-firing on HCl emissions .....	150
7.4.4 Effect of ReEF™ composition on ash behavior .....	151
7.4.5 Modeling results .....	154
7.5 Conclusion .....	161
CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE .....	162
8.1 Expériences TGA et modélisation de la dégradation du ReEF™ .....	162
8.2 Tests de co-combustion .....	165
8.2.1 Variations des niveaux d'émissions liées au FTIR .....	165
8.2.2 Difficultés d'alimentation du solide .....	166
8.2.3 Effet du frittage sur la disponibilité des sorbants .....	166
8.2.4 Comportement de HCl .....	167
8.2.5 Difficultés associées à la déposition des cendres fondues .....	168
CHAPITRE 9 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS .....	171
LISTE DE RÉFÉRENCES .....	174
ANNEXES .....	188

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1: Émissions moyennes des centrales thermiques américaines (US EPA, 2012). .....	4
Tableau 2-1: Méthodes de réduction des émissions de NO <sub>x</sub> abordées dans ce chapitre (Inspiré de Szewczyk et al. (2015)). .....	23
Tableau 2-2: Méthodes de réduction des émissions de SO <sub>2</sub> abordées dans ce chapitre. ....	27
Tableau 2-3: Prix de certains sorbants (Schnelle and Brown, 2001; Shemwell et al., 2000). ....	30
Tableau 2-4: Aperçu d'études d'injection de sorbants calciques dans les fournaies. ....	36
Tableau 2-5: Aperçu d'études de capture du SO <sub>2</sub> à l'aide de sorbants à base de sodium. ....	39
Tableau 2-6: Températures de fusion (Newkirk and Aliferis, 1958; Wang et al., 2007a). ....	41
Tableau 2-7: Aperçu des études de co-combustion de WDF et de charbon aux conditions typiques des PCB. ....	47
Tableau 2-8: Points de fusion de différents cristaux et eutectiques potentiellement présents dans les cendres (Pronobis, 2005; Yang et al., 2012). ....	49
Tableau 3-1: Summary of studies citing chemical interactions as the explanation for deviation of the experimental results from the linear combination model. ....	58
Tableau 3-2: Characterization of the waste fibers, hard plastics and soft plastics. ....	60
Tableau 3-3: Heat transfer parameters. ....	64
Tableau 3-4: Characteristic of the devolatilization of the fiber, hard plastic, soft plastic and engineered fuel samples. ....	70
Tableau 4-1: Caractéristiques du brûleur au gaz naturel. ....	81
Tableau 4-2: Caractéristiques des différents types de thermocouples (Omega). ....	85
Tableau 4-3: Résumé des instruments dont le CR est équipé. ....	86
Tableau 5-1: Fuel properties. ....	96
Tableau 5-2: Combustion conditions tested. ....	98



Tableau 5-3: Reactions, rates expression and kinetic parameters used in the combustion model. .....	101
Tableau 5-4: Parameters for the oxidation rate of char and soot and the sulfurization rate of CaO. .....	103
Tableau 5-5: Product yields of coal and fibers thermal decomposition's.....	105
Tableau 5-6: Plastics melting and decomposition parameters. ....	106
Tableau 5-7: Physical and thermal parameters of gas and solids.....	108
Tableau 6-1: Fuel properties. ....	122
Tableau 6-2: Combustion conditions tested. ....	124
Tableau 6-3: Particles density and diameter. ....	126
Tableau 7-1: Fuel properties. ....	140
Tableau 7-2: Combustion conditions tested. ....	143
Tableau 7-3: Physical and thermal parameters of gas and solid. ....	146

## LISTE DES FIGURES

Figure 1-1: Consommation mondiale d'énergie par type de combustible, 1990 – 2040 en $10^{15}$ BTU (=1.06x10 <sup>12</sup> MJ) (US EIA, 2013).....	2
Figure 1-2: Carte des 15 principaux pays consommateurs de charbon (2012) (US EIA, 2012).....	2
Figure 1-3: Génération d'électricité par type combustible aux US, 2000-2040 ( $10^9$ kWh) (US EIA, 2015).....	3
Figure 1-4: Carte des centrales thermiques au charbon aux US (US EIA). ....	4
Figure 1-5: Émissions de SO <sub>2</sub> par secteur aux US, 2011 (US EPA, 2012).....	5
Figure 1-6: Schéma simplifié d'une PCB à vapeur sous-critique (US EPA, 2010). ....	8
Figure 2-1: Classification des grades de charbon aux US, 1 BTU/lb = 2.32 kJ/kg (Schweinfurth, 2009).....	13
Figure 2-2: Exemple de structures de soufre organique dans le charbon.....	14
Figure 2-3: Structures majeures de l'azote dans le charbon. ....	15
Figure 2-4: Schéma de la combustion du charbon. ....	15
Figure 2-5: Représentation simplifiée des schémas réactionnels de l'azote.....	19
Figure 2-6: a) Schéma de principe (BBC, 2014) et b) représentation d'un électro-filtre (Moretti and Jones, 2012).....	21
Figure 2-7: Schéma d'un brûleur à bas NO <sub>x</sub> (Dandy, 2007).....	24
Figure 2-8: Schéma d'un système de désulfuration des fumées par voie humide (Schnelle and Brown, 2001).....	31
Figure 2-9: Schéma d'un système de désulfuration des fumées par dispersion de pulvérisation aqueuse (Schnelle and Brown, 2001).....	32
Figure 2-10: Composition des déchets destinés à l'enfouissement après recyclage et compostage, 2013 (US EPA, 2015).....	44
Figure 3-1: System considered for the heat transfer model. ....	62
Figure 3-2: Heat transfer model resolution procedure. ....	64

Figure 3-3: TG curves of a. fiber, b. hard plastic, c. soft plastic and d. EF samples in N <sub>2</sub> for HR of 5, 20, 30, 50, 80, 100, 150, 200, 300 and 400°C/min.....	66
Figure 3-4: Comparison between theoretical and experimental TG curves of EF at HR=5, 80, 300 and 400°C/min.....	73
Figure 4-1: Représentation du CR.....	78
Figure 4-2: Construction du réacteur. ....	80
Figure 4-3: Brûleur, a. vue d'ensemble du bas du réacteur et des conduits d'alimentations, b. zoom sur le brûleur en tant que tel. ....	81
Figure 4-4: Fournaises électriques de la section supérieure du réacteur, a. Photo, b. Schéma. ....	82
Figure 4-5: Vitesse d'alimentation en fonction de l'instruction au <i>feeder</i> pour différents combustibles.....	83
Figure 4-6: Système d'alimentation installé sur le réacteur.....	83
Figure 4-7: Représentation schématique de la ligne d'échantillonnage .....	86
Figure 4-8: Photos et schéma de la nouvelle configuration d'alimentation du solide.....	88
Figure 5-1: Combustion reactor, a. picture, b. CR's instrumentation.....	95
Figure 5-2: Examples of temperature profile associated with the emission measurements for the different injection temperature range. ....	110
Figure 5-3: Effect of feed composition on SO <sub>2</sub> emissions. ....	111
Figure 5-4: Effect of injection temperature on SO <sub>2</sub> emissions.....	112
Figure 5-5: Effect of OFA ratio on SO <sub>2</sub> emissions. ....	112
Figure 5-6: Effect of feed composition on HCl emissions.....	113
Figure 5-7: a. Temperature and b. velocity evolution of the different species in the reactor (except for the black squares, the markers on the figure do not represent experimental data).....	114
Figure 5-8: Normalized mass evolution along the reactor (the markers on the figure do not represent experimental data). ....	115
Figure 5-10: Comparison between model and experimental NO <sub>x</sub> emissions. ....	117

Figure 6-1: ReEF™ particles SEM images. ....	123
Figure 6-2: a. Picture, b. Representation of the combustion reactor. ....	124
Figure 6-3: Average temperature at different height in the Canadys Generating Station Unit 2 operated at 80MW (Weeks, 2012). ....	126
Figure 6-4: Species velocity evolution along the industrial furnace height. ....	127
Figure 6-5: NO <sub>x</sub> and SO <sub>2</sub> emissions evolution during a co-combustion test of Coal and ReEF™ with CaCO <sub>3</sub> at TS=2. ....	129
Figure 6-6: SO <sub>2</sub> emissions vs. Injection temperature. ....	131
Figure 6-7: NO <sub>x</sub> emissions vs. OFA ratios. ....	132
Figure 6-8: NO <sub>x</sub> emissions in function of CO emissions in absence of air staging. ....	133
Figure 6-9: HCl emissions vs. Injection temperature. ....	133
Figure 7-1: Combustion reactor, a. Picture, b. Reactor's instrumentation schematic. ....	142
Figure 7-2: Deposition probe before test. ....	143
Figure 7-3: Effect of injection composition on SO <sub>2</sub> emissions. ....	148
Figure 7-4: Effect of injection composition on NO <sub>x</sub> emissions reduction at 0% OFA. ....	149
Figure 7-5: Effect of OFA on NO <sub>x</sub> emissions. ....	150
Figure 7-6: Effect of injection composition on HCl emissions. ....	151
Figure 7-7: Deposition probe collected from the reactor for tests with TS of 2.5, and Na/Ca of (a) 0.1 with Trona, (b) 0, (c) 0.1 with NaHCO <sub>3</sub> and (d) 0.5 with NaHCO <sub>3</sub> . (e) Slag collected at the bottom of the reactor at the end of the tests run. ....	153
Figure 7-8: Species a. temperature and b. velocity profile along the reactor height during co- combustion of coal and ReEF™, Na/Ca=0.1 TS=1. ....	154
Figure 7-9: Sorbent species molar flow evolution along the reactor height during co-combustion of coal and ReEF™, Na/Ca=0.1 TS1, a. with NaHCO <sub>3</sub> and b. with Trona as the sodium- based sorbent. ....	156
Figure 7-10: Comparison between predicted and experimental SO <sub>2</sub> levels. ....	156

Figure 7-11: Comparison between predicted and experimental NO <sub>x</sub> levels. ....	157
Figure 7-12: Average temperature at different height in the Canadys Generating Station Unit 2 operated at 80MW .....	158
Figure 7-13: SO <sub>2</sub> emissions prediction for ReEF™ co-firing in the existing Canadys Unit 2. ...	159
Figure 8-1: Tentative de nettoyage du réacteur.....	169
Figure 8-2: Évolution de la température et de la pression au sein du réacteur durant la phase de chauffe.....	170

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

CCA	Arséniate de cuivre chromé ( <i>Chromated Copper Arsenate</i> )
CFD	Mécanique des fluides numérique ( <i>Computational Fluid Dynamics</i> )
CR	Réacteur à combustion ( <i>Combustion Reactor</i> )
daf	Base sèche hors cendres ( <i>Dry Ash Free basis</i> )
DP	Sonde de déposition ( <i>Deposition Probe</i> )
EDS	Analyse dispersive en énergie ( <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> )
EDXRF	Spectrométrie de fluorescence X ( <i>Energy Dispersive X-ray Fluorescence</i> )
EF	Combustible d'ingénierie ( <i>Engineered Fuel</i> )
EFR	Réacteur à flux entraîné ( <i>Entrained Flow Reactor</i> )
F	Fibres ( <i>Fibers</i> )
FB	Lit fluidisé ( <i>Fluidized Bed</i> )
FC	Carbone fixe ( <i>Fixed Carbon</i> )
FGD	Désulfuration des gaz de combustion ( <i>Flue Gas Desulfurization</i> ou <i>Desulphurization</i> )
FSI	Injection de sorbant au sein de la chambre de combustion ( <i>Furnace Sorbent Injection</i> )
FTIR	Appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ( <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
HDPE	Polyéthylène haute densité ( <i>High-Density Polyethylene</i> )
HP	Plastiques durs ( <i>Hard Plastics</i> )
HR	Taux de chauffe ( <i>Heating Rate</i> )

HHV	Pouvoir Calorifique Supérieur ( <i>Higher Heating Value</i> )
IN	Point d'alimentation ( <i>Inlet</i> )
LC	Combinaison linéaire ( <i>Linear Combination</i> )
LDPE	Polyéthylène basse densité ( <i>Low-Density Polyethylene</i> )
LIMB	Brûleur multi-étagé à injection de calcaire ( <i>Limestone Injection Multistage Burner</i> )
LSFO	Oxydation forcée du calcaire ( <i>Limestone Forced Oxidation</i> )
MFC	Régulateur de débit massique ( <i>Mass Flow Controller</i> )
MSW	Ordures ménagères ( <i>Municipal Solid Waste</i> )
NA	Non applicable
NO <sub>x</sub>	Oxydes d'azote ( <i>Nitrogen Oxides</i> )
OFA	Injection d'air étagée ( <i>Over Fire Air</i> )
PCB	Bouilloires à charbon pulvérisé ( <i>Pulverized Coal Boiler</i> )
PCDD	Dioxines ou Polychlorodibenzo-p-dioxine ( <i>Polychlorinated dibenzo-p-dioxins</i> )
PCDF	Polychlorodibenzofurane ( <i>Polychlorinated dibenzofurans</i> )
PE	Polyéthylène ( <i>Polyethylene</i> )
PMMA	Polyméthacrylate de méthyl ( <i>Poly(methyl methacrylate)</i> )
PP	Polypropylène ( <i>Polypropylene</i> )
PS	Polystyrène ( <i>Polystyrene</i> )
PT	Capteur de pression ( <i>Pressure Transducer</i> )

PVC	Polychlorure de vinyle ( <i>Polyvinyl Chloride</i> )
RDF	Combustible de substitution ( <i>Refused Derived Fuel</i> )
ReEF™	ReEngineered Feedstock™
RT	Temps de résidence ( <i>Residence Time</i> )
SCR	Réduction sélective catalytique des NOx ( <i>Selective Catalytic Reduction</i> )
SEM	Microscopie électronique à balayage ( <i>Scanning Electron Microscope</i> )
SNCR	Réduction sélective non-catalytique des NOx ( <i>Selective Non-Catalytic Reduction</i> )
SP	Plastiques souples ( <i>Soft plastics</i> )
SRF	Combustible solide de récupération ( <i>Solid Recovered Fuel</i> )
ST	Température de ramollissement ( <i>Softening Temperature</i> )
TC	Thermocouple
TGA	Analyse thermogravimétrique ( <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
TS	Stoic total ( <i>Total stoic</i> )
US	États-Unis ( <i>United States</i> )
VM	Matière volatile ( <i>Volatile Matter</i> )
WDF	Combustible dérivé des déchets ( <i>Waste Derived Fuel</i> )



## LISTE DES ANNEXES

Annexe A – Choix des épaisseurs des isolants thermiques du réacteur .....	188
Annexe B – Plans du CR et de sa structure .....	191
Annexe C – Schéma d'instrumentation et de tuyauterie .....	194

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

La mise en place de ce projet de thèse a été motivée par des mesures prises par le gouvernement américain dans le courant des années 2010 en vue de réduire leurs émissions globales de SO<sub>2</sub>. Ces mesures réduisent drastiquement les émissions autorisées de SO<sub>2</sub> des centrales électriques au charbon et, dès lors, risquent de causer la fermeture prématurée de plusieurs de ces centrales. Cette fermeture forcée de centrales au charbon, en plus de mettre en péril de nombreux emplois, pourrait provoquer des pénuries d'électricité dans l'est du pays si des solutions rapides et peu coûteuses de réduction des émissions de SO<sub>2</sub> ne sont pas développées. Plus de détails sur la situation du charbon dans le marché mondial de l'énergie, et plus particulièrement aux États-Unis (US), sur les risques environnementaux associés aux émissions de SO<sub>2</sub> et de NO<sub>x</sub>, ainsi que sur les centrales électriques au charbon équipées de bouilloires à charbon pulvérisé sont fournis dans ce chapitre. La solution proposée par le partenaire industriel et étudiée dans cette thèse, ainsi que les objectifs et l'organisation de ladite thèse, sont également décrits dans ce chapitre.

### 1.1 Motivations

#### 1.1.1 Charbon et production d'électricité

Selon les prédictions de l'*Energy Information Administration* des États-Unis, principale référence dans le domaine de l'énergie, la consommation mondiale d'énergie augmenterait de 524 quadrillion de BTU en 2010, à 630 quadrillion de BTU en 2020 et à 820 quadrillion de BTU en 2040, soit une augmentation de 56% en 30 ans (US EIA, 2013). L'évolution de la consommation mondiale d'énergie par type de combustible entre 1990 et 2010, et projetée jusqu'en 2040 est donnée à la Figure 1-1. On voit que le charbon y tient une place de choix, étant à l'heure actuelle la deuxième plus grande source d'énergie de par le monde, et semblant garder ce titre au moins pour les 25 prochaines années.

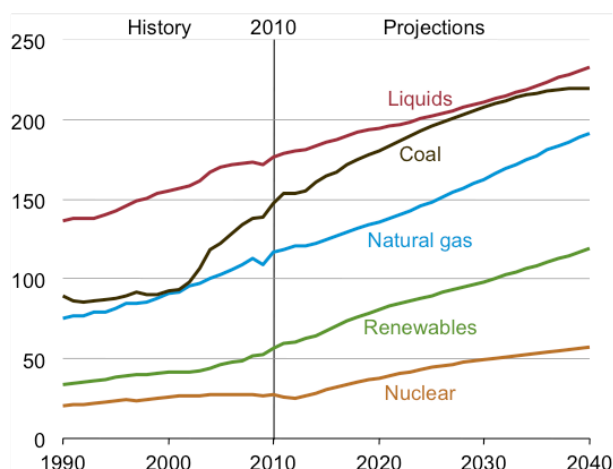


Figure 1-1: Consommation mondiale d'énergie par type de combustible, 1990 – 2040 en  $10^{15}$ BTU ( $=1.06 \times 10^{12}$  MJ) (US EIA, 2013).

L'importante place du charbon au sein de la consommation mondiale d'énergie est due à sa forte utilisation pour la production d'électricité. Plus précisément, le charbon est la source la plus utilisée pour la génération d'électricité, comptant pour 40% de la production globale d'électricité en 2010 et pour 36% en 2040 selon les prédictions, et ce malgré une forte augmentation de l'utilisation d'énergies renouvelables. En effet, même si le charbon ne représente pas une solution au problème énergétique à long terme, il n'en est pas moins un élément stratégique à moyen terme pour le développement des pays défavorisés et pour le maintien d'un niveau de vie acceptable des autres (Franco and Diaz, 2009). Par ailleurs, une particularité du charbon est que sa consommation est dominée par trois pays qui sont la Chine, les US et l'Inde et qui, à eux trois, comptent pour 70% de la consommation mondiale (voir Figure 1-2).

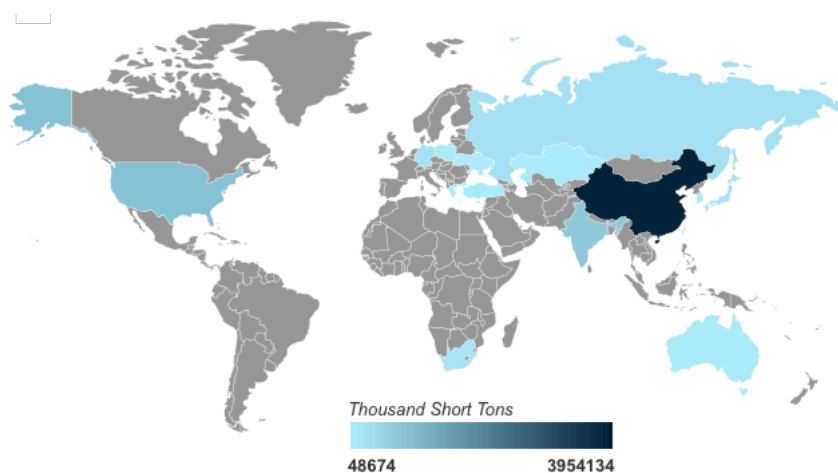


Figure 1-2: Carte des 15 principaux pays consommateurs de charbon (2012) (US EIA, 2012).

Aux États Unis, pays responsable de 14% de la consommation mondiale totale de charbon, le charbon est principalement utilisé pour produire de l'électricité. Sa part dans la production annuelle d'électricité des US est donnée à la Figure 1-3. A nouveau, cette figure illustre la dominance du charbon comme source d'électricité non seulement par le passé et à l'heure actuelle, mais également pour les trente prochaines années. Cette place de choix attribuée au charbon est due à sa vaste disponibilité ainsi qu'aux coûts relativement bas liés à sa production d'électricité. Ce faible coût tient au bas prix du charbon lui-même, mais également à son haut contenu énergétique permettant la construction de grandes centrales thermiques capables de tirer profit des économies d'échelles de la production thermique d'électricité (Campbell, 2013).

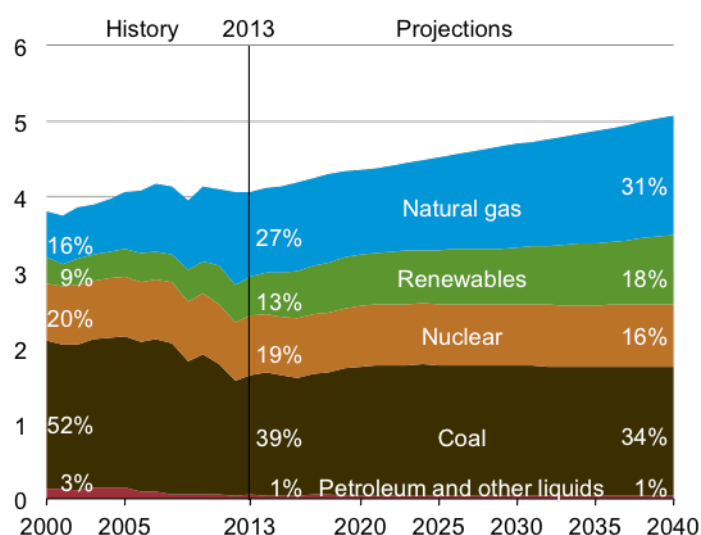


Figure 1-3: Génération d'électricité par type combustible aux US, 2000-2040 ( $10^9$ kWh) (US EIA, 2015).

Aux États Unis, la production d'électricité à partir du charbon est réalisée au sein de plus de 650 centrales thermiques (Global Energy Observatory, 2015) concentrées dans l'est du pays, comme illustré à la Figure 1-4.

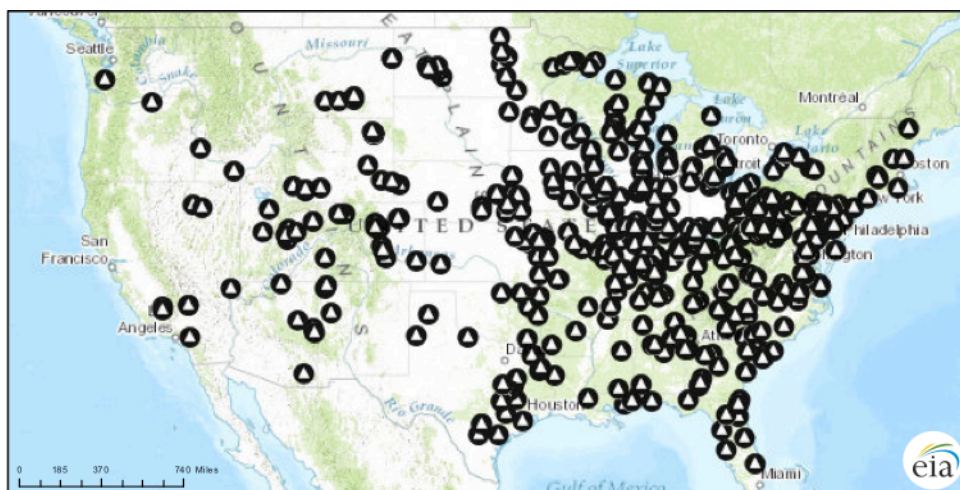


Figure 1-4: Carte des centrales thermiques au charbon aux US (US EIA).

La grande majorité de ces centrales thermiques est équipée de fournaies de type bouilloire à charbon pulvérisé, ou *Pulverized Coal Boiler* (PCB). Ces centrales sont caractérisées par de hautes efficacités électriques, mais sont malheureusement associées à de hauts niveaux d'émissions polluantes. A des fins de comparaison, les moyennes des émissions des centrales thermiques au charbon, au gaz et au pétrole installées aux US sont données dans le Tableau 1-1. On y voit que les centrales au charbon produisent non seulement plus de CO<sub>2</sub> par MWh que les centrales au gaz naturel et même que celles au pétrole, mais également plus de SO<sub>2</sub> et de NO<sub>x</sub>. Ainsi, une centrale électrique au charbon typique émet, chaque année, 3.5 million de tonnes de CO<sub>2</sub>, 14'000 tonnes de SO<sub>2</sub>, 10'000 tonnes de NO<sub>x</sub>, 500 tonnes de particules, 170 livres de mercure, 114 livres de plomb, 4 livres de cadmium, 720 tonnes de CO, 220 tonnes de composés organiques volatiles, 225 livres d'arsenic et d'autres métaux lourds, ainsi que des traces d'aluminium (UCS). Chacun de ces composés est dommageable pour l'environnement; néanmoins, dans cette étude, nous nous concentrerons sur les émissions de NO<sub>x</sub> et de SO<sub>2</sub>, dont les dommages environnementaux sont brièvement décrits à la Section 1.1.2.

Tableau 1-1: Émissions moyennes des centrales thermiques américaines (US EPA, 2012).

Émissions (kg/MWh)	Charbon	Gaz naturel	Pétrole
CO <sub>2</sub>	1020	515	758
NO <sub>x</sub>	2.72	0.77	1.81
SO <sub>2</sub>	5.9	0.05	5.44

### 1.1.2 Dommages associés aux émissions de SO<sub>2</sub> et de NO<sub>x</sub>

Même s'il existe des sources naturelles de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), à l'heure actuelle, ce gaz toxique est principalement émis par des sources anthropogéniques dont la combustion de combustibles fossiles et autres procédés industriels (Smith et al., 2011). Aux États-Unis, comme présenté à la Figure 1-5, 69% des émissions totales de SO<sub>2</sub> proviennent de la combustion de charbon pour la génération d'électricité. Ainsi, en 2011, produire de l'électricité à partir du charbon a conduit à l'émission de plus de 4 millions de tonnes de SO<sub>2</sub> aux US (US EPA, 2012).

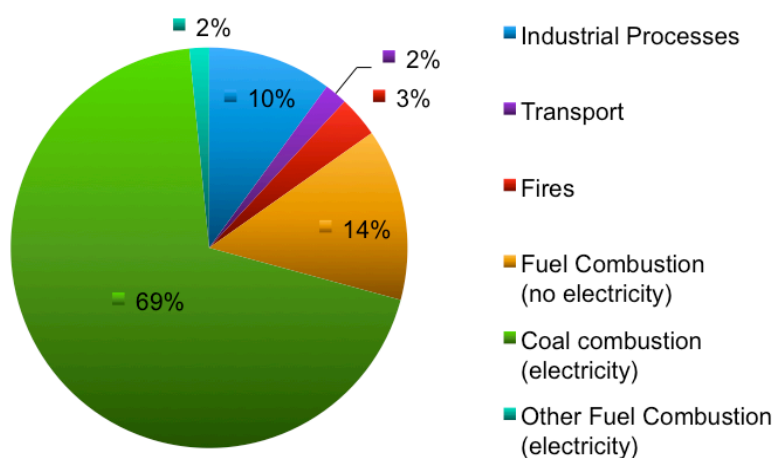


Figure 1-5: Émissions de SO<sub>2</sub> par secteur aux US, 2011 (US EPA, 2012).

Ces émissions de SO<sub>2</sub> mènent à une forte augmentation de la déposition de soufre et des niveaux de sulfate atmosphérique aux alentours de la majorité des zones industrielles. C'est ce qui est repris sous le terme de "pluie acide", un terme générique référant à la combinaison de dépositions atmosphériques humides et sèches contenant des hauts niveaux d'acide sulfurique. Ces pluies acides causent l'acidification des lacs et des cours d'eau, et contribuent à la destruction de la végétation et de nombreux sols forestiers. De plus, elles accélèrent le délabrement des matériaux de construction et des peintures (Goldewijk, 2014). Les pluies acides sont également dommageables à la santé humaine étant donné qu'une exposition à de hautes concentrations de SO<sub>2</sub> peut causer des difficultés et des maladies respiratoires, ainsi que l'aggravation de maladies cardio-vasculaires (Srivastava et al., 2001).

En ce qui concerne les NO<sub>x</sub>, les principales sources d'émission sont les véhicules motorisés et les procédés industriels de combustion (Chen et al., 2014). Tout comme le SO<sub>2</sub>, les NO<sub>x</sub> sont des précurseurs des pluies acides. En plus des pluies acides, ils sont également responsables de

nombreux autres dommages environnementaux. En effet, ils participent à la production de smogs photochimiques, à la formation d'ozone troposphérique, à la déplétion de la couche d'ozone et même, via  $N_2O$ , au réchauffement climatique (Skalska et al., 2010).

Vu l'importante utilisation de charbon de par le monde, sa forte teneur en soufre et en azote, et les dommages environnementaux associés aux émissions de  $SO_2$  et de  $NO_x$ , il est crucial de développer des technologies faciles à mettre en place et peu coûteuses afin d'en réduire les émissions. Pour être en mesure de développer des technologies adaptées aux centrales thermiques existantes, une connaissance approfondie des systèmes de combustion du charbon est nécessaire. Une description du type principal de fournaies utilisé pour la production d'électricité aux US est donnée ci-dessous.

### **1.1.3 Généralités sur les bouilloires à charbon pulvérisé (PCB)**

Différents types de fournaies peuvent être utilisés pour produire de l'électricité à partir du charbon: des petits fourneaux, des fournaies à allumage mécanique, des fournaies à allumage à cyclone, des bouilloires à charbon pulvérisé, des chaudières à lit fluidisé (FB) circulant et même des unités de gazéification. Aux US, toutefois, les bouilloires à charbon pulvérisé dominent largement tous les autres systèmes de combustion (Cheremisinoff, 2012). En 2008, plus de 90% du charbon total consommé par les US l'a été dans une bouilloire à charbon pulvérisé (US EPA, 2010).

Pulvériser le charbon jusqu'à obtenir une très fine poudre permet au charbon d'être brûlé plus facilement et plus efficacement. Dans les PCB, le charbon est broyé jusqu'à obtenir la consistance du talc, c'est à dire qu'au moins 70% des particules ont un diamètre inférieur à  $74\mu m$  (US EPA, 2010).

Une représentation simplifiée d'une PCB à vapeur sous-critique est donnée à la Figure 1-6. Le charbon, une fois pulvérisé, est emporté par l'air de combustion primaire et est insufflé en continu dans la chambre de combustion par des brûleurs. Dans la chambre de combustion, le charbon s'enflamme et brûle, l'air insufflé au sein de la fournaie fournissant l'oxygène nécessaire à la combustion.

On distingue deux principales configurations de brûleurs (US EPA, 2010):

- *wall-fired furnace* : une série de brûleurs injecte le charbon de façon horizontale dans la fournaise. Les brûleurs peuvent être positionnés soit sur une seule paroi, soit sur deux parois opposées.
- *tangentially-fired furnace*: des brûleurs sont positionnés dans des coins opposés de la fournaise, produisant une boule de feu qui s'élève selon un mouvement cyclonique au sein de la fournaise et qui se dilate jusqu'à remplir tout le volume de la chambre de combustion.

Qu'importe la configuration des brûleurs, les murs de la chambre de combustion sont tapissés de tubes verticaux contenant de l'eau. La chaleur émise par les gaz de combustion est transférée à cette eau afin de produire de la vapeur à haute température et haute pression. La vapeur ainsi formée est séparée de l'eau restante au sein d'un ballon (*steam drum*) et est envoyée à la turbine à vapeur qui produit de l'électricité. L'eau restant dans le ballon est redirigée dans la fournaise au sein de différents conduits afin d'augmenter sa conversion en vapeur. Ces tubes, en fonction de leur position au sein de la bouilloire, sont appelés surchauffeurs (*superheater*), resurchauffeur (*reheater*) ou économiseur (*economizer*) (voir Figure 1-6). En ce qui concerne les produits de combustion, c'est à dire les gaz et les cendres, ils sont évacués de la fournaise et dirigés vers un électro-filtre ou un filtre à manches avant d'être émis dans l'atmosphère via la cheminée.

Les PCB se distinguent également entre elles en fonction des conditions auxquelles la vapeur est opérée. On distingue ainsi les PCB à vapeur supercritique où la pression de la vapeur est supérieure au point critique de 22.09MPa (généralement de l'ordre de 24MPa pour une température de 580°C), des PCB à vapeur sous-critique où la pression de vapeur est de l'ordre de 17MPa et la température entre 540 et 570°C (Samaras et al., 2011). Le rendement électrique des bouilloires à vapeur supercritique atteint 41%-44%, soit 3 à 6% de plus que celui des bouilloires à vapeur sous-critique (Xu et al., 2000), ce qui permet, pour une même quantité d'électricité produite, de diminuer la quantité de charbon à brûler, et donc la quantité de polluants émis.

En ce qui concerne la température de la chambre de combustion, elle est de l'ordre de 1200°C à 1700°C, selon le type de charbon utilisé. De plus, le temps de résidence des particules au sein de la bouilloire est de l'ordre de 2s à 5s, justifiant la pulvérisation du charbon; les particules devant être assez petites afin de brûler entièrement durant ce laps de temps (IEA Clean Coal Center).



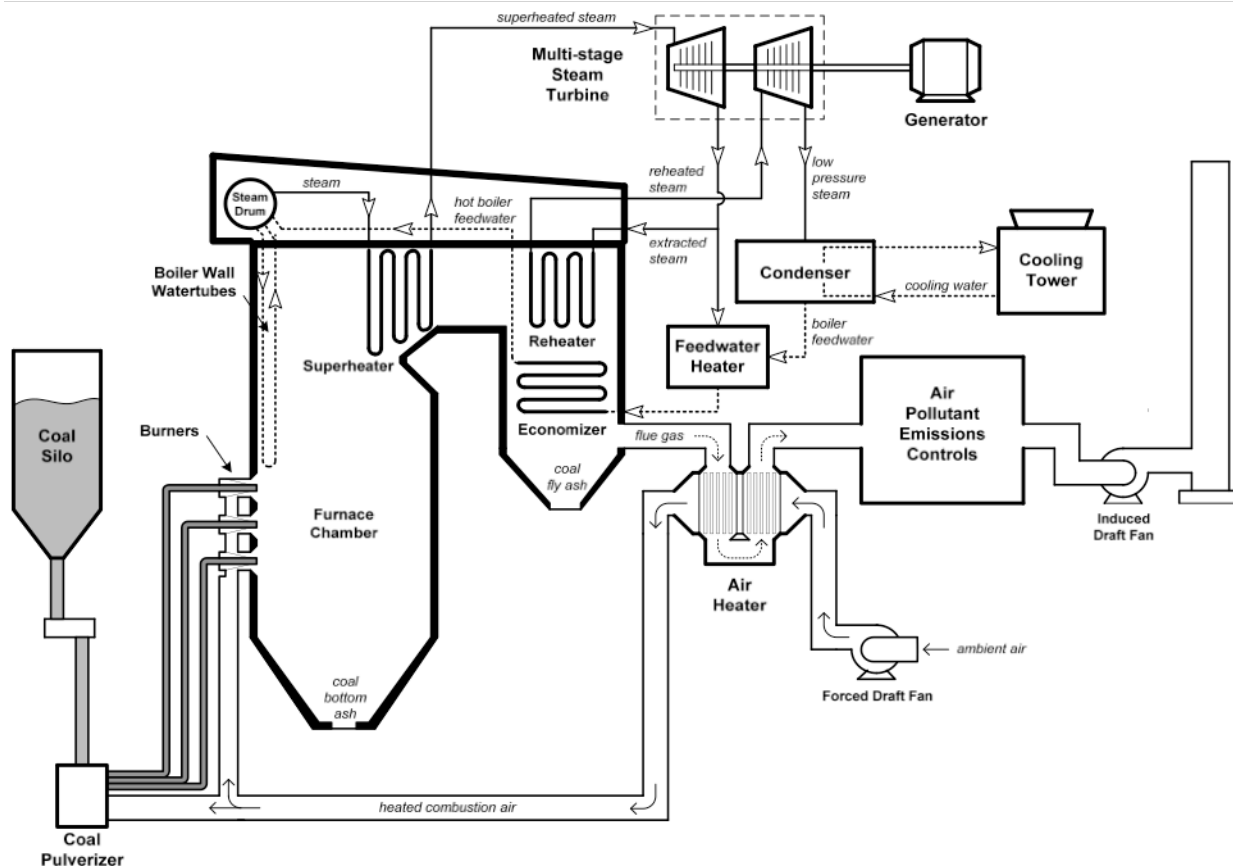


Figure 1-6: Schéma simplifié d'une PCB à vapeur sous-critique (US EPA, 2010).

Les centrales électriques au charbon sont parmi les centrales en opération les plus anciennes dans le monde (au moins en moyenne) (Franco and Diaz, 2009). Aux US, ces centrales thermiques ont majoritairement été construites entre les années 1950 et 1990, ce qui fait qu'en 2010, 73% de l'ensemble des PCB avaient 30 ans ou plus (Campbell, 2013). Pour assurer un fonctionnement optimal de ces centrales, des solutions peu coûteuses de rénovation et de modernisation faciles à implémenter doivent être développées. Ce sont précisément certaines des caractéristiques de la solution étudiée dans cette thèse.

## 1.2 Solution proposée

La solution étudiée dans cette thèse a été proposée par la compagnie américaine Accordant Energy LLC<sup>®</sup>, connue jusqu'en 2014 sous le nom de ReCommunity Inc. Elle consiste à développer un nouveau combustible dérivé de déchets qui se substituerait partiellement au

charbon. La co-combustion de charbon et de ce nouveau combustible permettrait de réduire les émissions de  $\text{SO}_2$  au sein des fournaies existantes pour ainsi éviter la construction coûteuse d'une unité de traitement des fumées en aval des fournaies.

Les déchets ménagers non-recyclables sont un combustible de choix disponible à grande échelle et peu coûteux. En effet, non seulement ils peuvent avoir, s'ils sont densifiés au préalable, un haut pouvoir calorifique, mais ils ont également un contenu négligeable en soufre. De plus, à l'heure actuelle aux US, la majeure partie de ces déchets sont enfouis, ce qui est la solution de gestion de déchets la plus dommageable à l'environnement (Cherubini et al., 2009). Ainsi, la substitution partielle du charbon par des combustibles dérivés de déchets permettrait non seulement de réduire les émissions de soufre des centrales au charbon ainsi que la quantité de charbon utilisée pour une même quantité d'énergie produite, mais également de valoriser énergétiquement les déchets ménagers non-recyclables, mis en décharge à l'heure actuelle.

Néanmoins, les ratios de co-combustion acceptables dans les PCB existantes sont généralement trop faibles pour que la réduction des émissions de  $\text{SO}_2$  qui en résulte soit suffisante pour respecter les normes imposées par les gouvernements. Dès lors, Accordant Energy LLC<sup>®</sup> a proposé de combiner au sein de leur combustible déchets et sorbants alcalins. En effet, l'injection de sorbant au sein des fournaies est une technologie largement utilisée pour la capture *in situ* du  $\text{SO}_2$  dans les centrales thermiques au charbon munies de bouilloires à lit fluidisé, mais peu utilisée au sein des PCB où la plus haute température et le plus faible temps de résidence mènent à des réductions des émissions de  $\text{SO}_2$  fort inférieures à celles observées dans les lits fluidisés.

Ce combustible novateur, fait de déchets non-recyclables et de sorbants, est appelé ReEngineered Feedstock<sup>™</sup> ou ReEF<sup>™</sup>, et sa production fait l'objet de plusieurs brevets (Bai, 2013; Bohlig and Bai, 2013; Calabrese and Bai, 2010). Son comportement au sein des PCB, quant à lui, n'a pas fait l'objet d'études exhaustives. Injecter combustibles dérivés de déchets et sorbants au sein des bouilloires à charbon pulvérisé étant sans précédent, cette thèse se consacre à l'étude du comportement thermique de ce combustible novateur.

## 1.3 Objectifs

L'objectif principal de cette thèse est dès lors de contribuer à mieux comprendre et à modéliser la co-combustion de charbon et de ReEF<sup>TM</sup>, un combustible dérivé de déchets combinant déchets non recyclables et sorbants alcalins, aux conditions typiques de celles des bouilloires à charbon pulvérisé.

Les objectifs spécifiques définis pour atteindre cet objectif principal sont:

- caractériser le comportement et la cinétique de dégradation du ReEF<sup>TM</sup> en fonction de ses différents constituants;
- comparer expérimentalement et modéliser phénoménologiquement les émissions gazeuses et le comportement des particules lors de l'injection de sorbant calcique dans la fournaise et lors de la co-combustion de charbon et de ReEF<sup>TM</sup> sans sorbant dans un environnement typique des PCB;
- caractériser expérimentalement et modéliser phénoménologiquement l'impact de la co-combustion de charbon et de ReEF<sup>TM</sup> avec sorbant de différentes compositions sur les performances des PCB, en termes d'émissions gazeuses, de comportement des cendres et de degré de conversion des combustibles.

Le premier objectif a pu être atteint au moyen d'une analyse thermogravimétrique approfondie. Cependant, afin d'étudier les émissions gazeuses et le comportement des combustibles un réacteur pilote capable de reproduire les conditions des PCB en termes de concentration, de température et de contact entre gaz et particules, a été conçu et construit.

## 1.4 Structure de la thèse

Au sein de ce chapitre, le problème au cœur de la thèse ainsi que ce qui l'a motivée sont introduits et les objectifs de l'étude sont donnés.

Le Chapitre 2 présente une revue critique de la littérature et des récentes avancées dans le domaine des technologies de contrôle des polluants dans les centrales électriques au charbon ainsi que dans le domaine de la co-combustion de combustible dérivé des déchets.

Le Chapitre 3 est consacré à l'étude de la dévolatilisation du ReEF<sup>TM</sup> et de ses différents constituants pour une large gamme de vitesse de chauffe, la dévolatilisation étant une des étapes critiques de la combustion.

Le Chapitre 4 présente la conception et la construction de l'unité expérimentale spécialement développée pour des études de combustion dans un environnement typique des PCB.

A l'aide de ce réacteur, des expériences de combustion de charbon et de sorbant calcique, ainsi que des expériences de co-combustion de charbon et de ReEF<sup>TM</sup> sans sorbant de différentes compositions ont été réalisées. Elles sont décrites au Chapitre 5. Le Chapitre 5 reprend également la description du modèle que nous avons développé en vue de comprendre et de prédire le comportement des gaz et des différents solides au sein du réacteur.

Enfin, des tests de co-combustion de ReEF<sup>TM</sup> contenant différents types et différentes proportions de sorbants ont été réalisés. Ils sont décrits aux Chapitres 6 et 7. Le Chapitre 6 reprend également une description détaillée des avantages de l'utilisation de ReEF<sup>TM</sup> et de son applicabilité aux bouilloires à charbon pulvérisé.

Le Chapitre 7, quant à lui, inclut en plus des résultats expérimentaux, la modélisation de la co-combustion de charbon et de ReEF<sup>TM</sup> avec sorbant. Ce modèle est également appliqué à des conditions de température et de temps de résidence mesurées au sein d'une PCB industrielle, afin d'étendre nos conclusions de réduction des émissions de SO<sub>2</sub> à une centrale électrique existante.

Différents points soulevés dans ces chapitres sont discutés au sein du Chapitre 8. Enfin, le Chapitre 9 reprend une brève conclusion et quelques recommandations concernant les travaux futurs qui pourraient être réalisés dans ce domaine.

## **CHAPITRE 2    REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE**

Dans un premier temps, ce chapitre comprend une brève description des différents types de charbon et des caractéristiques de leur combustion, suivie par une analyse détaillée des différentes technologies disponibles afin de réduire les émissions polluantes des centrales électriques au charbon. La deuxième partie de ce chapitre s'intéresse ensuite à la substitution partielle du charbon par des combustibles dérivés de déchets et à l'impact potentiel d'une telle co-combustion sur les performances des centrales électriques au charbon.

### **2.1    Comment réduire l'impact environnemental des PCB?**

#### **2.1.1    Charbon: origine et caractéristiques de combustion**

##### **2.1.1.1    Origine des gisements de charbon**

Le charbon est un polymère complexe, principalement constitué de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre. Les gisements souterrains de charbon auraient été formés il y a 290-360 millions d'années durant l'ère Carbonifère, lorsqu'une grande partie de la Terre était couverte de milieux humides, de marais, et de forêts épaisses (Speight, 2013). Au fur et à mesure que les arbres et les plantes grandissaient et mouraient, les débris végétaux étaient enfouis sous la surface humide de la terre, où l'apport insuffisant d'oxygène ralentit leur décomposition et mena à la formation de tourbe. Recouverte par les océans et les nouvelles couches géologiques, la tourbe commença à former une couche de sédiments de plus en plus compacte, sous l'effet combiné de la chaleur (provenant du centre de la terre ou de sources volcaniques à proximité) et de la pression, soumise à de nombreux processus physiques, chimiques et géochimiques. Dépendamment de la température, du temps et de la pression exercée sur ces sédiments durant des millions d'années, différents types de charbon ont été formés et sont exploités à l'heure actuelle. La séquence de formation des différents types de charbons est reprise ci-dessous (Sami et al., 2001):

Végétation → Tourbe → Lignite → Charbon sous-bitumineux → Charbon bitumineux ou Houille  
→ Anthracite

Au cours de ce processus de formation, les ratios C/O et C/H ainsi que la capacité calorifique augmentent; l'anthracite est ainsi composé quasi uniquement de carbone. Le grade du charbon

donne une indication sur la proportion relative de matière volatile (VM) par rapport au carbone fixe (FC) présents dans le charbon. Plus ce rapport est faible, plus le grade est important. Typiquement, un charbon de grade moyen consiste en 40% de matière volatile et en 60% de carbone fixe; alors qu'un charbon de haut grade ne contient approximativement que 10% de matière volatile. La Figure 2-1 reprend la classification des différents grades de charbon aux US, évaluée sur base de leur FC et de leur capacité calorifique.

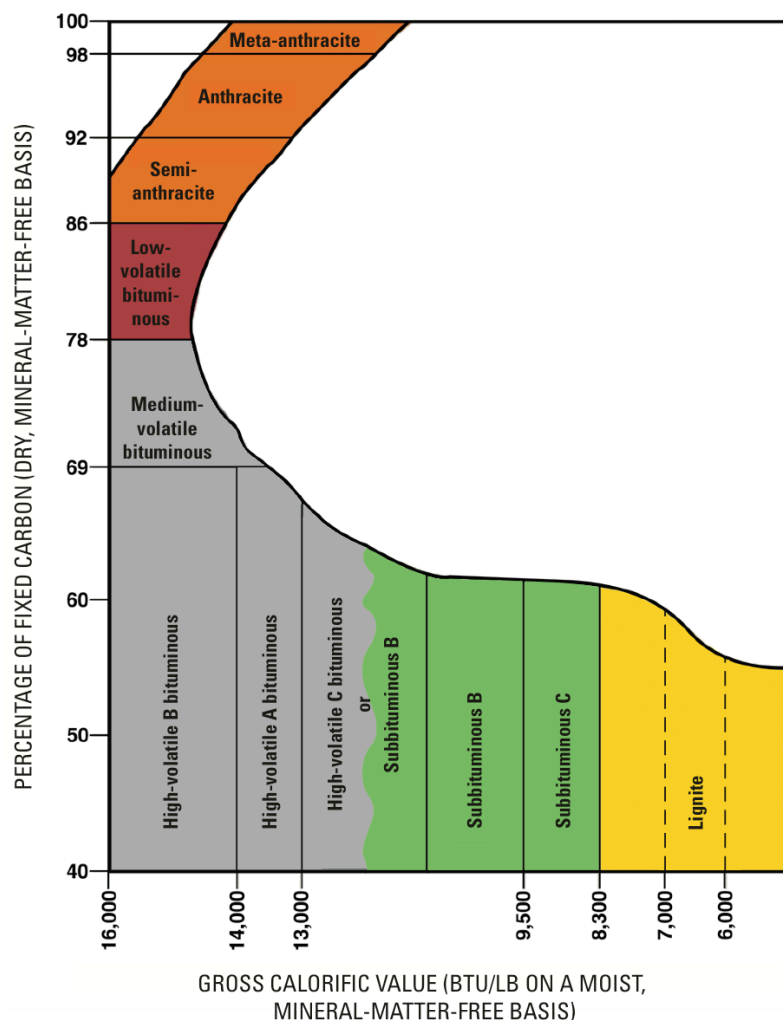


Figure 2-1: Classification des grades de charbon aux US, 1 BTU/lb = 2.32 kJ/kg (Schweinfurth, 2009).

En plus du grade lui-même, une autre indication de la qualité du charbon est son contenu en soufre. Le soufre du charbon peut soit provenir de l'eau de mer, de l'eau douce ou de la végétation présentes originellement (soufre primaire), soit avoir été introduit durant la formation du charbon par les eaux souterraines qui le remobilisent (soufre secondaire). Le soufre existe sous différentes

formes au sein du charbon: sulfure, soufre organique, soufre élémentaire et sulfates (Ryan and Ledda, 1997). Les formes les plus abondantes sont celle de sulfure, et plus particulièrement de pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), ainsi que celle de soufre organique. Les sulfates sont généralement peu abondants, étant souvent des sulfates minéraux formés durant l'oxydation partielle du charbon ou apportés par les eaux souterraines. Le soufre organique, quant à lui, se retrouve majoritairement au sein de quatre différentes structures, représentées à la Figure 2-2. La première consiste en des sulfures d'hydrogène,  $\text{H}_2\text{S}$ , intégrés au sein de cycles de carbones aromatiques ou de chaînes aliphatiques. La seconde consiste en des thioesters, ou esters sulfuriques, résultant de la condensation d'un sulfure avec un groupement acyle au sein des chaînes et des cycles de carbone. La troisième consiste en des ponts disulfures au sein des structures aliphatiques et aromatiques de carbone. Et la dernière consiste en des thiophènes, un composé organique hétérocyclique aromatique, contenant du carbone et un seul atome de soufre. Le groupe thiophénique est le plus stable thermiquement et le composé dominant dans les charbons de haut grade où l'importante aromaticité du charbon a conduit à une restructuration des thiols en thiophènes. Cette restructuration est également généralement associée à une diminution du contenu en soufre organique. En effet, les charbons de volatilité intermédiaire sont caractérisés par une perte d'environ 30% du soufre organique durant leur processus de formation. Le charbon peut contenir jusqu'à 10 pourcent massiques (%m) de soufre, même si, en moyenne, le contenu en soufre est plutôt de l'ordre de 1 – 4%m.

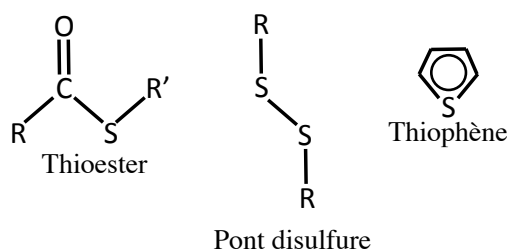


Figure 2-2: Exemple de structures de soufre organique dans le charbon.

La qualité de la combustion du charbon dépend également de son contenu en azote, qui provient, comme dans le cas du soufre, des débris végétaux, mais aussi des résidus microbiens et des restes de biomasse algale. Au sein de ces matériaux biogènes, l'azote existe principalement sous forme d'amide et de groupes amino-fonctionnels typiques des matériaux protéiniques (Knicker et al., 1996). Durant les stades initiaux de diagénèse, prenant place au sein d'environnements

anaérobiques dans la tourbe, ces matériaux protéiniques peuvent soit être minéralisés microbiologiquement, soit être protégés de la dégradation microbienne. Dans ce second cas, l'azote organique résiduel est préservé et peut alors éventuellement s'accumuler au sein du charbon conséquemment formé. Au sein du charbon, l'azote se retrouve principalement sous forme de pyridine et de pyrroles, représentées à la Figure 2-3.

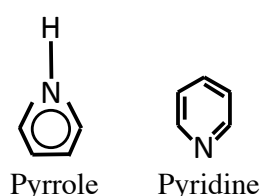


Figure 2-3: Structures majeures de l'azote dans le charbon.

Le charbon peut contenir jusqu'à 76 des 90 éléments du tableau périodique qui existent naturellement, et plus de 120 minéraux ont été identifiés en son sein (Schweinfurth, 2009). Le charbon est donc un matériel complexe, mais dont la combustion peut néanmoins être décrite de façon simplifiée.

### 2.1.1.2 Caractéristiques de la combustion du charbon

D'une manière générale, la combustion du charbon peut être décrite par différentes étapes, simultanées ou non, données ci-dessous (Backreedy et al., 1999; Sami et al., 2001). Ces étapes sont schématisées à la Figure 2-4.

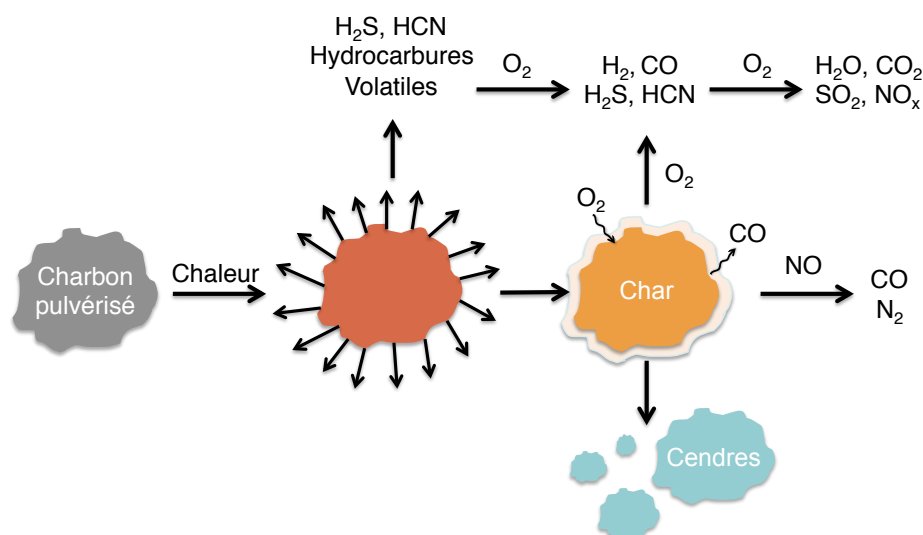


Figure 2-4: Schéma de la combustion du charbon.



➤ Pyrolyse ou dévolatilisation (décomposition thermique du charbon):

La température à laquelle la dévolatilisation prend place dépend du type de charbon et de la vitesse de chauffe. Pour un charbon bitumineux, les températures typiques sont aux alentours de 450°C pour des vitesses de chauffe inférieures à 100°C/s, et aux alentours de 1200°C pour des vitesses de chauffe supérieures à 10'000°C/s. Les produits de la pyrolyse sont variés, allant de composés volatiles (typiquement, pour des charbons de type lignite, ou à bas grade, la composition des volatiles est de 3% de CH<sub>4</sub> et 38% de CO et CO<sub>2</sub>) au goudron (*tar*).

➤ Oxydation des espèces volatiles:

Une fois relâchées, les espèces volatiles sont soumises à l'oxydation au sein du film gazeux entourant la particule de charbon. Durant cette période, la température de la phase gazeuse est largement supérieure à celle de la particule et les vitesses de réactions sont fort rapides (de l'ordre des millisecondes).

➤ Oxydation des résidus de carbonisation ou char:

Le solide poreux restant après pyrolyse est essentiellement constitué de carbone fixe et de matière minérale généralement inerte, mais peut également contenir de l'azote et du soufre. Les réactions hétérogènes d'oxydation du char suivent le processus suivant (Smoot and Smith, 1985):

- Diffusion des espèces oxydantes de la phase gazeuse jusqu'à la surface de la particule;
- Adsorption des espèces gazeuses;
- Réactions chimiques des espèces adsorbées;
- Désorption des oxydes formés;
- Diffusion des produits gazeux à travers la couche limite à la surface de la particule vers l'écoulement libre ou le *bulk*.

Au sein des PCB, l'oxydation du char est habituellement modélisée comme la combinaison de deux constantes cinétiques: celle de la réaction d'oxydation du carbone en CO et celle de la diffusion de l'oxygène jusqu'à la surface de la particule (Backreedy et al., 1999; Baum and Street, 1971). La combustion du char est généralement l'étape limitant la vitesse globale de combustion du charbon (Smith, 1982).

➤ Réactions homogènes:

Le CO, et éventuellement le H<sub>2</sub>, émis par la réaction des résidus de carbonisation, sont soumis à une oxydation subséquente dans la phase gazeuse, tout comme les espèces volatiles émises durant la dévolatilisation.

*2.1.1.2.1 Cendres et particules fines*

Durant la combustion du charbon, de nombreuses particules de cendres sont formées par la matière minérale résiduelle. Depuis toujours, une attention particulière est portée à son comportement durant la combustion du charbon pulvérisé, car cette dernière peut mener à des difficultés d'opération qui peuvent être fort coûteuses (Yu et al., 2005). En effet, la déposition de matière minérale fondue sur les surfaces de la fournaise mène à une réduction de l'efficacité des PCB, et peut même mener à des interruptions imprévues de l'utilisation de la fournaise. Cette problématique sera discutée plus en détail à la Section 2.2.

Parmi les cendres émises dans les PCB, deux grands types sont identifiés: les cendres volantes (*fly ash*), et les cendres résiduelles (*bottom ash*), comptant respectivement pour environ 75% et 25% de la masse totale de cendres émises (Xiang et al., 2012).

Il a été étudié que les cendres volantes émises durant la combustion ont une distribution de taille bimodale, avec un mode primaire allant de 10 à 20 microns et un mode secondaire apparaissant aux alentours de 0.1 micron de diamètre (0.2 à 2.2% des cendres volantes totales) (Yu et al., 2005). Les particules de cendres plus larges sont formées par coalescence et fragmentation des résidus de la combustion (Wigley and Williamson, 1998). Les particules dont la taille est inférieure au micron (*sub-micron*) ou particules fines, quant à elles, sont générées par la vaporisation et la condensation de la matière minérale. Elles sont dès lors enrichies en éléments-trace métalliques ayant une basse température de vaporisation tels que l'arsenic, le cadmium, le plomb, le nickel et le zinc (Ninomiya et al., 2004). Cet enrichissement en métaux toxiques, ainsi que la facilité avec laquelle les particules fines sont inhalées combinée au fait que jusqu'à 60% d'entre elles sont retenues dans les poumons, font de ces particules une forte nuisance pour la santé humaine.

#### 2.1.1.2.2 *Devenir du soufre durant la combustion du charbon*

Durant la combustion du charbon, les espèces sulfurées sont relâchées et sont converties principalement en  $\text{SO}_2$ . Les mécanismes sous-jacents sont influencés par de nombreux facteurs tels que le type de charbon et le type de ces composés sulfurés, ainsi que par les conditions de combustion. En général, le soufre organique, moins stable que les composés inorganiques, est majoritairement relâché durant la phase de dévolatilisation, principalement sous la forme de composés volatiles sulfurés, majoritairement  $\text{H}_2\text{S}$ , mais également  $\text{SO}_2$ ,  $\text{COS}$  et  $\text{CS}_2$ . Néanmoins, une certaine fraction du soufre organique reste capturée dans le char, et est alors relâchée durant la phase d'oxydation du char (Müller et al., 2013).

La pyrite, considérée comme étant la phase majoritaire de soufre inorganique, se décompose à haute température en pyrrhotite ( $\text{Fe}_x\text{S}$ ) ou est oxydée pour former de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), convertie ensuite en hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), et ce accompagné par un processus de fusion. Ces minéraux restent alors en phase solide. En parallèle, des espèces gazeuses peuvent être relâchées sous forme de sulfure moléculaire et de  $\text{SO}_2$ . Finalement, le soufre peut également interagir avec les composés alcalins et alcalino-terreux de la fraction minérale du charbon, pour former des oxydes solides durant la combustion. C'est ce qui est appelé l'auto-rétention du soufre dans les cendres de charbon (Müller et al., 2013).

Au total, lors de la combustion du charbon, environ 95%, voire plus, de son contenu en soufre est oxydé en dioxyde de soufre ou  $\text{SO}_2$  (Franco and Diaz, 2009), dont une petite fraction (aux alentours de 1-2%) s'oxyde à nouveau afin de produire du  $\text{SO}_3$  (Beer, 2000).

#### 2.1.1.2.3 *Devenir de l'azote durant la combustion du charbon*

Au sein de la flamme, en présence d'oxygène, l'azote présent dans le charbon est oxydé sous formes d'oxydes d'azotes, ou  $\text{NO}_x$ , principalement sous la forme de monoxyde d'azote ( $\text{NO}$ ), qui peut ensuite s'oxyder plus encore pour former du dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ), ou sous la forme de protoxyde d'azote ou oxyde nitreux ( $\text{N}_2\text{O}$ ) (souvent négligeable dans les PCB). La formation de  $\text{NO}$  dans la flamme est un processus complexe, partiellement représenté à la Figure 2-5, communément décrit par les trois mécanismes suivants (Hill and Douglas Smoot, 2000; Le Bris et al., 2007):

1. NO "immédiat" ou *prompt NO*: NO généré dans le front de la flamme par la réaction des radicaux  $\text{CH}_i$  avec  $\text{N}_2$  de l'air, découvert par Fenimore en 1971 (Muzio and Quartucy, 1997). La quantité de NO "immédiat" au sein de la flamme est de l'ordre de quelques pourcents et peut quasi toujours être négligée, n'étant significative qu'au sein de flammes très riches en combustible.
2. NO "thermique" ou *thermal NO*: monoxyde d'azote généré par la réaction entre le  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  de l'air à haute température ( $>1300^\circ\text{C}$ ) (Hill and Douglas Smoot, 2000). La quantité de monoxyde d'azote produit de cette façon augmente avec la température. Le mécanisme de formation du NO "thermique", bien connu, est appelé mécanisme de Zeldovitch.
3. NO "combustible" ou *fuel NO*: principale source de monoxyde d'azote lors de la combustion de charbon pulvérisé. Le NO "combustible" peut être divisé en deux types, le NO "volatile" formé à partir des composés volatiles émis par la particule de charbon durant sa dévolatilisation, et le NO "char" formé à partir de l'azote restant dans la particule de char qui est oxydé plus lentement.

En fonction du grade du charbon, l'azote "volatile" se dégage de la particule sous forme de HCN ou de  $\text{NH}_3$ . Ces deux espèces sont ensuite converties soit en  $\text{N}_2$  soit en NO, en fonction de la stœchiométrie locale. L'azote "char" semblerait soit être converti en HCN avant de former  $\text{N}_2$  ou NO, soit être oxydé directement en NO. Il y a donc une compétition entre deux chemins réactionnels: le premier menant à la formation de NO, et le second à la réduction de l'azote en  $\text{N}_2$  (De Soete, 1975).

Une fois le monoxyde d'azote formé par l'un de ces mécanismes, il peut à nouveau être transformé en HCN par des radicaux hydrocarbures ou être réduit en  $\text{N}_2$  par des réactions de surfaces avec le char ou la suie (Glarborg et al., 2003).

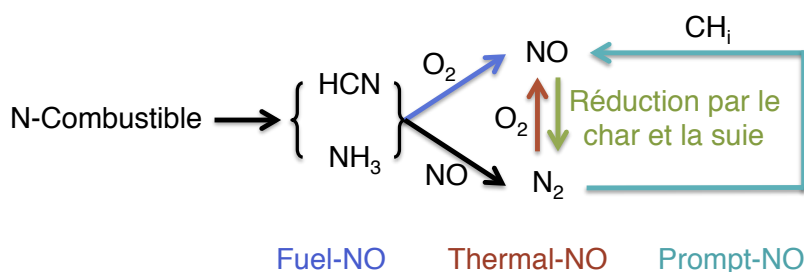


Figure 2-5: Représentation simplifiée des schémas réactionnels de l'azote.

En fonction du type de combustible utilisé, du ratio d'air et du type de flamme dans le brûleur, une quantité considérable d'oxydes d'azote peut donc être produite durant la combustion (Franco and Diaz, 2009).

Ainsi, lors de la combustion du charbon, dû à son contenu intrinsèque en composés azotés et soufrés, des oxydes de soufre et d'azote sont formés, en plus des produits typiques de combustion ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ). Certains métaux ainsi que des particules plus ou moins fines sont également émis durant la combustion. Il est dès lors impératif, afin de protéger la santé humaine ainsi que l'environnement, que ces composés polluants soient séquestrés avant que les fumées ne soient relâchées dans l'atmosphère. Un aperçu des différents systèmes développés à l'heure actuelle sont décrits dans la section ci-dessous.

### **2.1.2 Contrôle des émissions polluantes des PCB**

Il existe de nombreuses technologies qui peuvent être mises en place pour réduire les dommages environnementaux associés à la production d'électricité par combustion de charbon. Ces technologies, en fonction de leur point d'intervention au cours du procédé, peuvent être classées en trois catégories (Franco and Diaz, 2009):

- a. Les procédés intervenant en amont de la fournaise, qui consistent à réduire la source de pollution (soufre, azote) au sein du charbon avant sa combustion;
- b. Les procédés intervenant au sein de la fournaise, qui consistent à éviter la production des polluants durant la combustion;
- c. Les procédés intervenant en aval de la fournaise, qui consistent à éliminer les polluants des fumées avant leur émission, par des méthodes dites en "bout de chaîne".

Chaque polluant étant et se comportant de manière différente, des technologies propres à chacun d'eux ont été développées. Les technologies développées pour la réduction des émissions de particules, de  $\text{NO}_x$ , de  $\text{SO}_2$  et de mercure sont décrites ci-dessous. Les technologies propres à la capture du  $\text{CO}_2$  ne seront pas abordées, étant hors du champ de cette étude.

#### **2.1.2.1 Capture des cendres**

Les cendres résiduelles, ou *bottom ash*, sont majoritairement collectées dans le bas de la fournaise, les particules étant de grosse taille ( $>10\mu\text{m}$ ) (Ninomiya et al., 2004). Les cendres

volantes, quant à elles, sont extraites des fumées en aval de la fournaise, à l'aide, par ordre décroissant de popularité, de filtres électrostatiques ou électro-filtres (*electrostatic precipitator*), de filtres à manches (*fabric-filter*), de cyclones et de filtres en céramique (Franco and Diaz, 2009).

Les électro-filtres chargent électriquement les particules transportées par les fumées de façon à les collecter et à les capturer (Moretti and Jones, 2012). Ils sont composés d'une série de plaques verticales parallèles mises à la terre à travers desquelles passent les gaz de combustion. Entre chaque plaque se trouve une électrode de charge qui produit un champ électrique. Lorsque les particules entrent dans l'électro-filtre, elles sont chargées négativement par l'électrode et réagissent alors avec le champ électrostatique ce qui produit une force qui les amène à migrer jusqu'à la plaque mise à la terre, où elles sont recueillies tel que schématisé à la Figure 2-6 (McLean, 1988). La couche de poussière ainsi formée est déblayée en secouant les plaques, induisant la chute des particules au sein de trémies situées sous les plaques. Les potentiels utilisés sont généralement de l'ordre de 40kV (Lowe and Lucas, 1953). Les électro-filtres opèrent à des températures aux alentours de 150°C, mais, étant donné qu'ils ne contiennent pas de matériaux inflammables, peuvent être opérés jusqu'à 800°C.

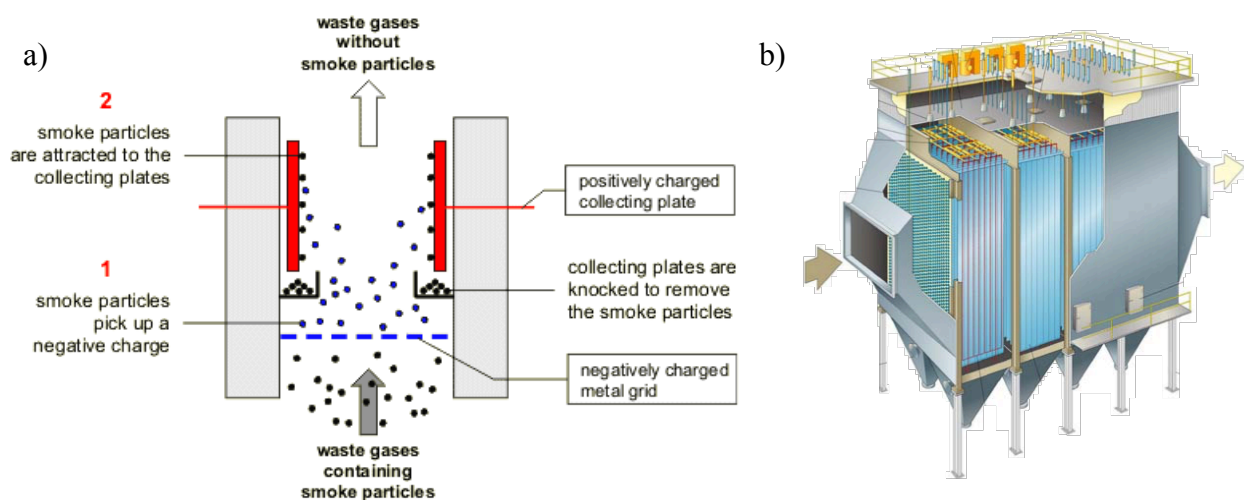


Figure 2-6: a) Schéma de principe (BBC, 2014) et b) représentation d'un électro-filtre (Moretti and Jones, 2012).

Les électro-filtres sont généralement considérés comme des instruments à haute efficacité, ayant un rendement de séquestration des particules de plus de 1µm de diamètre de 95-99% (Shemwell et al., 2000). Cependant, leur performance est affectée par les propriétés des cendres, et plus

spécifiquement par leur résistivité: une haute résistivité mène à une diminution de l'efficacité de capture (Noda and Makino, 2010). Un changement de la température du gaz, l'addition de vapeur d'eau ou d'autres additifs tels que l'acide sulfurique, l'ammoniac ou le carbonate de sodium, peuvent aider à réduire la résistivité des particules et améliorer leur capture (Iowa DNR).

Les filtres à manches, quant à eux, capturent les particules lors du passage des fumées à travers le matériel poreux qui les compose. Ils peuvent être faits de coton, de laine ou de fibres synthétiques (Iowa DNR). L'accumulation des particules à l'extérieur du sac forme ce qu'on appelle le gâteau de filtration. Ce gâteau de filtration, contribue fortement à l'efficacité de capture des particules. De plus, il peut être chargé en additifs capables de capturer d'autres composés polluants présents dans les gaz de combustion, étant donné qu'il fournit un haut temps de contact entre gaz et particules (Moretti and Jones, 2012). Les sacs sont régulièrement nettoyés par un soufflage d'air en sens inverse de l'utilisation habituelle ou par agitation mécanique. A nouveau les particules sont récupérées dans des trémies situées au bas de l'équipement. Les filtres à manches ont également une efficacité de collection de particule de 99% pour les particules de taille proche de  $1\mu\text{m}$  (Shemwell et al., 2000). Toutefois, ils sont associés à de plus importantes pertes de charge que les électro-filtres (Noda and Makino, 2010).

Une fois les cendres volantes capturées par les filtres à manches et les électro-filtres, les centrales au charbon doivent s'en débarrasser. Afin d'éviter qu'elles ne terminent dans un centre d'enfouissement, une voie possible de valorisation est leur utilisation en cimenterie comme additif au clinker. Cette utilisation nécessite néanmoins un niveau de carbone résiduel inférieur à 5%, soulignant l'importance d'une combustion bien ajustée au sein des fournaies (Beer, 2000). Finalement, les cendres peuvent également être utilisées comme substitut partiel au ciment ou comme absorbant, agrégat ou matériel de filtration dans d'autres applications (Kikuchi, 2006; Sarabèr, 2014).

### **2.1.2.2 Émissions d'oxydes d'azote**

En fonction du type de combustible utilisé, du ratio d'air et du type de flamme dans le brûleur, une quantité considérable d'oxydes d'azote peut être produite durant la combustion (Franco and Diaz, 2009). Néanmoins, en apportant quelques modifications au procédé de combustion, les émissions de NO<sub>x</sub> peuvent être réduites de 40 à 70% (Shemwell et al., 2000). Pour des réductions encore plus drastiques, des procédés de réduction sélective des fumées peuvent être utilisés. Les

différentes méthodes abordées dans cette section ainsi que leur potentiel de réduction des émissions de NO<sub>x</sub> sont résumées dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1: Méthodes de réduction des émissions de NO<sub>x</sub> abordées dans ce chapitre (Inspiré de Szewczyk et al. (2015)).

Méthode	Mécanisme de formation visé	Potentiel de réduction
<b>Méthodes primaires</b>		
Brûleurs à bas NO <sub>x</sub>	Thermique et Combustible	20 – 30%
Étagement d'air	Thermique et Combustible	30 – 50%
Recirculation des fumées	Thermique	10 – 20%
Surcombustion	Immédiat, Thermique et Combustible	40 – 50%
<b>Méthodes secondaires</b>		
SCR	Immédiat, Thermique et Combustible	80 – 90%
SNCR	Immédiat, Thermique et Combustible	30 – 75%

#### 2.1.2.2.1 Modification de l'environnement de combustion ou méthodes primaires

L'objectif de ces modifications est de minimiser la température de réaction et/ ou le contact entre azote du combustible et oxygène de l'air de combustion, en créant une zone riche en combustible où les NO<sub>x</sub> peuvent être réduits en N<sub>2</sub> (Hill and Douglas Smoot, 2000).

##### 2.1.2.2.1.1 Brûleurs à bas NO<sub>x</sub>

Les brûleurs à bas NO<sub>x</sub> sont conçus de façon à contrôler le mélange d'air et de combustible afin de créer une combustion étagée. Ces brûleurs produisent une flamme stable avec différentes zones que sont la zone de combustion primaire, celle de surcombustion et celle de combustion finale (Skalska et al., 2010). Un schéma de fonctionnement d'un brûleur à bas NO<sub>x</sub> est donné à la Figure 2-7. Au sein de la zone de combustion primaire, le combustible est en excès, créant une zone favorable à la réduction de HCN et NH<sub>3</sub> en N<sub>2</sub> (Chen et al., 2014) et où la température réduite limite la formation de NO "thermique". Une zone d'ignition stable riche en combustible est ainsi formée, permettant une première étape de réaction, avant le mélange avec le restant de l'air de combustion.

Parmi les avantages de cette technique on compte la facilité avec laquelle les brûleurs à bas NO<sub>x</sub> peuvent être installés au sein des bouilloires existantes et la réduction des émissions de NO<sub>x</sub> allant jusqu'à 30% voir 50% (Skalska et al., 2010). Le principal désavantage de cette technique,



néanmoins, est le risque de combustion incomplète des résidus du charbon, et d'augmentation de la quantité de CO émis (Hill and Douglas Smoot, 2000). Malgré cela, les brûleurs à bas NOx restent la technologie de contrôle des émissions de NOx la plus populaire.

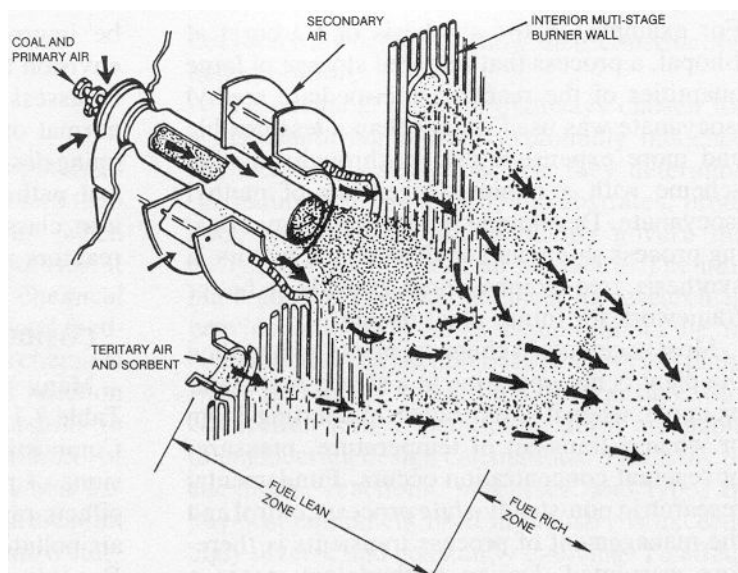


Figure 2-7: Schéma d'un brûleur à bas NOx (Dandy, 2007).

#### 2.1.2.2.1.2 Injection d'air étagée

Une autre technologie fort populaire est celle de l'alimentation d'air étagée, ou méthode dite OFA (*overfire air*), où de 10% à 30% de l'air de combustion est injecté dans la fournaise au dessus de la zone principale de combustion. Cette méthode est basée sur la création d'une zone déficiente en oxygène proche du brûleur afin que l'azote "combustible" soit converti en  $N_2$  plutôt qu'en NO, et d'une zone riche en oxygène plus haut dans la fournaise où la combustion s'achève mais à température réduite, limitant la formation de NO "thermique" (Li et al., 2008).

Le fait que le combustible soit présent en plus grande proportion dans la flamme augmente la présence de radicaux  $CH_i$ . Ces radicaux réagissent alors avec le monoxyde d'azote pour former l'espèce intermédiaire HCN. Ensuite, la plus faible présence d'oxygène dans la flamme augmente la proportion d'HCN qui réagit pour former  $N_2$  plutôt que NO (Le Bris et al., 2007). Étant donné que  $N_2$  est une espèce stable, l'azote est piégé sous cette forme.

Cette méthode est fréquemment utilisée en tandem avec les brûleurs à bas NOx (Chen et al., 2014), et permet des réductions de 30 à 50% de NOx.

#### 2.1.2.2.1.3 Recirculation des fumées

La recirculation des fumées consiste à injecter une petite portion des gaz de combustion au sein du flux d'air secondaire, avant son injection dans la fournaise (Muzio and Quartucy, 1997). Cette technique réduit la génération de NOx en diminuant la température de la flamme et en réduisant la concentration en oxygène. Il a été reporté que 20% de recirculation des fumées permet la réduction de 30% des émissions de NOx (Skalska et al., 2010). Toutefois, la quantité de gaz recirculée ne peut être trop élevée, sans quoi la flamme est déstabilisée.

#### 2.1.2.2.1.4 Surcombustion réductrice

Cette technique consiste à injecter un combustible en aval de la zone de combustion primaire, dans une zone dite de surcombustion (*reburning*). Dans cette zone de combustion secondaire, les NOx formés dans la zone primaire sont décomposés, dus à la réduction des NOx par les hydrocarbures (Muzio and Quartucy, 1997). Étant donné que la quantité de combustible secondaire injecté n'est utilisée que partiellement pour la réduction des NOx, l'OFA est injecté au-dessus de la zone de surcombustion réductrice afin de compléter la combustion (Wang et al., 2007b). Cette technologie a été utilisée à l'échelle industrielle pour la première fois dans les années 1980 au Japon, par la compagnie Mitsubishi, atteignant des réductions de 50% des émissions de NOx (Skalska et al., 2010). Le combustible secondaire peut soit être une partie du flux total de charbon, soit être une autre source d'hydrocarbures, telles que des produits de gazéification de biomasse (Liu et al., 2012).

Toutes ces technologies jouent ainsi sur la réduction de la température et la création d'un environnement pauvre en oxygène. Elles permettent d'atteindre des réductions des émissions de NOx jusqu'à 70%. Pour des réductions plus importantes des émissions de NOx, des techniques de traitement des fumées ont été développées.

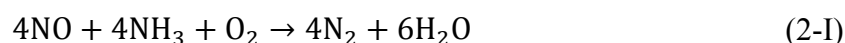
#### 2.1.2.2.2 Traitement des fumées post-combustion ou méthodes secondaires

Le traitement des fumées post-combustion peut être utilisé comme alternative ou comme complément aux techniques de modification du processus de combustion. Ces méthodes sont néanmoins considérablement plus coûteuses que les méthodes primaires de réduction de NOx (Belosevic et al., 2015). Deux approches différentes peuvent être utilisées en ce qui concerne la réduction des émissions de NOx des fumées: la première consiste en la capture des NOx, et la

seconde passe par la destruction des NOx (Skalska et al., 2010). Dans le premier cas, les NOx sont transférés des fumées vers un autre matériau, créant dès lors un déchet qui doit être traité. La seconde approche ne pose généralement pas ce problème, les NOx étant transformés en produits inoffensifs dans la plupart des cas. Parmi les technologies de destruction des NOx, les deux les plus populaires sont la réduction sélective catalytique et non-catalytique des fumées.

#### 2.1.2.2.2.1 Réduction sélective catalytique

La technique de réduction sélective catalytique ou SCR (*Selective Catalytic Reduction*) est une méthode de destruction des NOx par de l'ammoniac et permet des réductions jusqu'à 85% des NOx. La stoechiométrie de la réaction est la suivante:



Afin que cette réaction ait lieu à basse température, un catalyseur est ajouté au procédé. Il existe déjà de nombreux catalyseurs pouvant être utilisés, et de nouveaux catalyseurs sont continuellement développés. On peut cependant en distinguer trois groupes principaux (Skalska et al., 2010):

- les catalyseurs faits d'un métal noble supporté par un composé inerte (ex: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- les catalyseurs à base d'oxyde métallique (ex: catalyseurs contenant du Vanadium)
- les catalyseurs faits de silicates de zéolites cristallins avec échange d'ion métallique

En fonction du type de catalyseur utilisé, la température du procédé varie de 20°C à 550°C (Skalska et al., 2010). Dû au risque d'empoisonnement des catalyseurs et à la difficulté de mise en œuvre de cette technique, d'autres technologies ont été développées. De plus, l'utilisation de catalyseurs rend cette méthode fort coûteuse.

#### 2.1.2.2.2.2 Réduction sélective non-catalytique

De façon similaire à la SCR, la méthode de réduction sélective non-catalytique (SNCR or *Selective Non-Catalytic Reduction*) consiste à injecter de l'ammoniac, de l'urée ou de l'acide cyanurique afin de réduire les NOx en N<sub>2</sub>. Dans ce cas néanmoins, étant donné l'absence de catalyseur, une température de l'ordre de 875°C à 1150°C est nécessaire pour que la réaction ait lieu (Muzio and Quartucy, 1997). Cette technologie est également appelée dénitratisation thermique des fumées ou DeNOx. Elle a l'avantage, contrairement au procédé en présence de

catalyseur, d'avoir de plus faibles coûts d'installation et d'opération, liés à sa plus grande simplicité. De plus, les réactifs peuvent être injectés dans la fournaise elle-même, après la zone de combustion (Hill and Douglas Smoot, 2000). Un des désavantages de cette technique, par contre, est sa plus faible efficacité comparativement à la SCR, de l'ordre de 30% à 75% (Skalska et al., 2010), et sa sensibilité à la température. Pour atteindre des plus hauts niveaux d'abattement elle peut alors être combinée à d'autres techniques.

Dans cette étude, une attention particulière est portée à la technique d'étagement d'air, et à son effet sur le comportement de combustion des différents combustibles étudiés. Cette technologie est en effet, avec les brûleurs à bas NO<sub>x</sub>, une des rares à être utilisée dans la majorité des centrales électriques au charbon aux US.

### 2.1.2.3 Émissions d'oxydes de soufre

Comme vu précédemment, le charbon peut contenir jusqu'à 4%<sub>m</sub> de soufre dont jusqu'à 95% est émis, principalement sous forme de SO<sub>2</sub>. Dû à la nocivité du soufre, la volonté de désulfuration des gaz produits par le charbon est présente depuis le début du 19<sup>ième</sup> siècle où le gaz de charbon utilisé pour l'éclairage devait être désulfuré avant d'être distribué (Swisher and Schwerdtfeger, 1992). Comme décrit au début de la section, les méthodes de réduction des émissions de SO<sub>2</sub> peuvent être classifiées selon trois types: les techniques en amont de la fournaise, au sein de la fournaise, et en aval de la fournaise. Le Tableau 2-2 reprend les principales méthodes abordées dans cette section et leur potentiel de réduction des émissions de SO<sub>2</sub>.

Tableau 2-2: Méthodes de réduction des émissions de SO<sub>2</sub> abordées dans ce chapitre.

Méthode	Potentiel de réduction
<b>Méthodes amont</b>	
Nettoyage physique du charbon	30 – 50% du soufre inorganique
Nettoyage chimique et biologique du charbon	90% du soufre organique
<b>Méthode in situ</b>	
Injection de sorbant sec	50%
<b>Méthodes aval</b>	
Désulfuration des fumées par voie humide	80 – 98%
Désulfuration des fumées par dispersion aqueuse	70%

### *2.1.2.3.1 Procédés en amont des fournaises*

Afin de réduire les émissions de  $\text{SO}_2$ , l'approche la plus évidente est de réduire le contenu en soufre du combustible injecté dans la fournaise. Pour ce faire, le charbon peut soit être choisi de façon à ne pas contenir beaucoup de soufre, ou être mélangé à un charbon à basse teneur en soufre, soit être prétraité de façon à réduire son contenu en soufre.

En mélangeant différents types de charbon, c'est à dire en jouant sur l'effet de dilution, les limites admissibles d'émission de  $\text{SO}_2$  peuvent être respectées. Par contre, assurer une disponibilité suffisante de charbon à bas contenu en soufre est un défi en soi. De plus, chaque PCB est conçue pour brûler un type de charbon particulier. Changer le type de charbon pourrait nécessiter d'autres changements au sein de la centrale au niveau du système d'injection de solide, des génératrices ou du traitement des déchets par exemple (Kaminski, 2003), ou causer des difficultés en termes de température d'ignition, d'efficacité de combustion ou de fusion des cendres (Cheng et al., 2003). En effet, il est fort difficile de prédire le comportement de mélanges de charbon, et une évaluation au cas par cas doit souvent être réalisée.

En ce qui concerne le prétraitement ou nettoyage du charbon, différentes techniques ont été développées. Ces techniques visent à réduire la quantité de soufre minéral, parfois jusqu'à 30 à 50%. Parmi les différentes voies possibles, on peut nommer entre autres la flottation par mousse, le lavage des particules amélioré par force magnétique, l'utilisation d'ondes acoustiques pour la séparation des particules, l'oxydation chimique et l'agglomération sélective (Schnelle and Brown, 2001). De plus, ces méthodes peuvent aider à améliorer simultanément le contenu en cendres et le pouvoir calorifique du charbon. Toutefois, nettoyer le charbon est un processus assez coûteux, généralement à la charge du fournisseur de charbon, menant à une augmentation du prix du charbon (Kaminski, 2003).

### *2.1.2.3.2 Additifs utilisés pour la capture du soufre*

Les procédés de traitement des fumées et d'action au sein des fournaises se basent tous sur la capacité des composés alcalins de former des sulfates ou sulfures alcalins, capturant le soufre sous une forme stable, solide ou aqueuse, et inoffensive. Parmi les composés utilisés, aussi appelés sorbants ou additifs, les trois types suivants sont les plus populaires (Swisher and Schwerdtfeger, 1992):

- Composés à base de calcium tels que le calcaire ( $\text{CaCO}_3$ ), la chaux éteinte ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) et la chaux ( $\text{CaO}$ ). Ces composés peuvent opérer à des conditions oxydantes (pour former  $\text{CaSO}_4$ ) et réductrices ( $\text{CaS}$ ), et sont peu coûteux, faisant d'eux les sorbants les plus étudiés et les plus utilisés. Néanmoins, ils ont le désavantage de réagir lentement à basse température, d'être difficile à régénérer et de former un produit dont le volume molaire est fort supérieur à celui du réactif initial, menant à l'obstruction des pores et réduisant leur efficacité de capture du soufre aux faibles temps de contact (Foo et al., 2011).
- Composés à base de sodium tels que le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), la soude caustique ( $\text{NaOH}$ ) ou le sulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Ces sorbants, après réaction avec le  $\text{SO}_2$ , peuvent former du  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , en fonction des conditions d'opération (Schnelle and Brown, 2001). Les sels produits étant solubles, ils peuvent causer des difficultés de gestion de déchets, pouvant être emportés dans les lixiviats des centres d'enfouissement.
- Sels carboxyliques alcalins tels que l'acétate de calcium ( $\text{Ca(CH}_3\text{COO)}_2$ ), l'acétate de calcium et de magnésium ( $\text{CaMg}_2(\text{CH}_3\text{COO)}_6$ ) ou le propanoate de calcium ( $\text{Ca(C}_2\text{H}_5\text{COO)}_2$ ) (Niu et al., 2011; Patsias et al., 2005). Ces sorbants ont le potentiel d'agir conjointement sur les émissions de  $\text{NO}_x$  et de  $\text{SO}_2$ , en combinant capture du  $\text{SO}_2$  par le composé alcalin et surcombustion des fumées par les radicaux actifs d'hydrocarbure issus de la décomposition de la fraction organique (Nimmo et al., 2004). Ces sorbants sont cependant plus coûteux que ceux cités ci-dessus et dépassent rarement 40% d'utilisation (Shemwell et al., 2000). Ils ne seront dès lors pas discutés dans la suite de cette étude.

A titre indicatif, les prix de certains sorbants sont donnés dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3: Prix de certains sorbants (Schnelle and Brown, 2001; Shemwell et al., 2000).

Nom usuel ou du minéral	Nom	Formule	Coût (\$/ton)
Calcaire	Carbonate de calcium	$\text{CaCO}_3$	25
Chaux vive	Oxyde de calcium	$\text{CaO}$	57
Chaux éteinte	Hydroxyde de calcium	$\text{Ca(OH)}_2$	70
Natrite	Carbonate de sodium	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	105
Soude caustique	Hydroxyde de sodium	$\text{NaOH}$	200
Nahcolite	Bicarbonate de sodium	$\text{NaHCO}_3$	260
Trona	Sesquicarbonate de sodium	$\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	65
CMA	Acétate de calcium et magnésium	$\text{CaMg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6$	500
CA	Acétate de calcium	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	600

### 2.1.2.3.3 Procédés en aval des fournaies ou désulfuration des gaz de combustion

Les procédés de désulfuration des gaz de combustion ou FGD (*Flue Gas Desulfurization*) peuvent être classés en procédés "jetables" et "régénérables", en fonction du devenir du sorbant une fois qu'il a absorbé le  $\text{SO}_2$ . Dans le cas des procédés dits "jetables", le sorbant après utilisation est éliminé en tant que déchet ou vendu comme sous-produit. Dans le cas des procédés dits "régénérables", le sorbant est régénéré, et le  $\text{SO}_2$  émis durant la régénération est transformé ultérieurement en acide sulfurique, en soufre élémentaire ou en  $\text{SO}_2$  liquide, qui peuvent ensuite être revalorisés dans d'autres industries (Srivastava et al., 2001). Les procédés "jetables" comme "régénérables" peuvent alors être classés en procédés par voie humide ou voie sèche, tous deux pouvant utiliser aussi bien des sorbants à base de calcium que de sodium.

#### 2.1.2.3.3.1 Dépoussiéreurs par voie humide (*Wet-scrubber*)

Dans les dépoussiéreurs par voie humide ou wet-FGD, le sorbant, généralement  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{Ca(OH)}_2$ , est broyé et mélangé avec de l'eau pour former une boue alcaline au sein d'un tank de réaction. Cette boue est ensuite pompée au sommet d'un dépoussiéreur et est pulvérisée au sein des gaz de combustion. Les gaz, et plus spécifiquement le  $\text{SO}_2$ , se dissolvent dans la boue qui est collectée au bas du dépoussiéreur et est à nouveau transférée au sein du tank de réaction. Au sein du dépoussiéreur (ou absorbeur) les réactions majoritaires impliquent  $\text{SO}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , alors qu'au sein du tank de réaction, le système est dominé par la dissolution du sorbant et la cristallisation des sulfites et des sulfates (Liu et al., 2010; Srivastava et al., 2001). Un schéma de

fonctionnement est donné à la Figure 2-8. De plus, pour assurer une oxydation quasi complète des sorbants, permettre la récupération de gypse au sein du tank de réaction et dès lors éviter l'accumulation de gypse au sein de l'absorbeur, de l'air peut être injecté dans le tank de réaction ou au sein d'un tank additionnel, permettant d'atteindre une capture jusqu'à 98% du  $\text{SO}_2$  (US EPA, 2003). Cette technologie est appelée oxydation forcée du calcaire ou LSFO (*Limestone Forced Oxidation*). La majorité des systèmes de désulfuration installés à l'heure actuelle sont des dépoussiéreurs par voie humide.

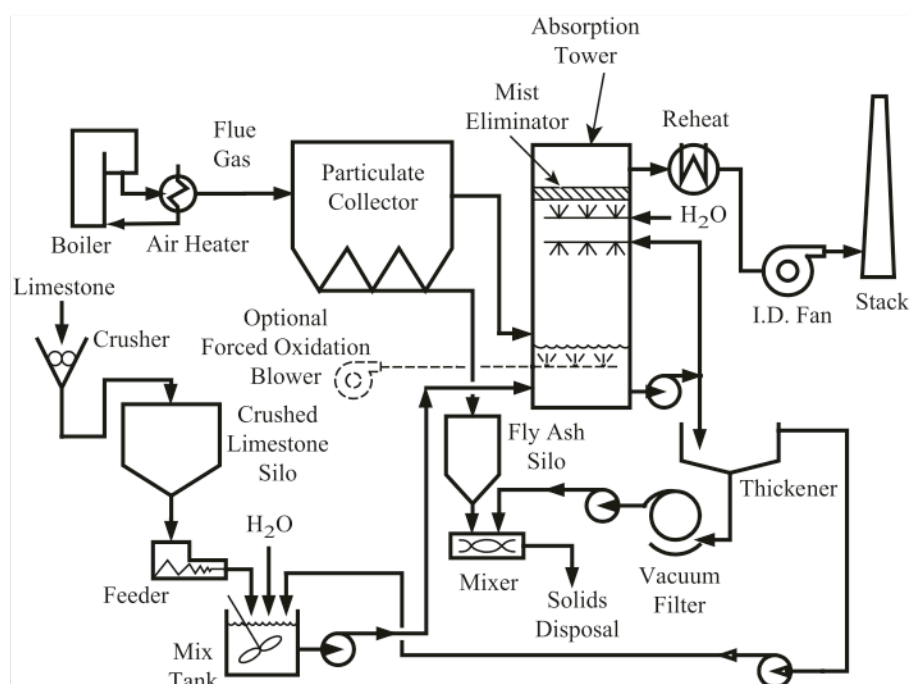


Figure 2-8: Schéma d'un système de désulfuration des fumées par voie humide (Schnelle and Brown, 2001).

#### 2.1.2.3.3.2 Dépoussiéreurs par dispersion de pulvérisation aqueuse (*Spray-dry scrubber*)

Comme dans le cas des *wet-FGD*, le sorbant est broyé et mélangé à de l'eau afin de former une boue. Cette boue est pompée jusqu'au sommet du dépoussiéreur où elle est pulvérisée au sein des fumées de combustion. Des transferts simultanés de masse et de chaleur entre les composés alcalins de la boue de sorbant finement dispersée et le  $\text{SO}_2$  de la phase gazeuse résultent en la capture du  $\text{SO}_2$  sous forme de particules solides sèches (Scala et al., 2004). Les gaz de combustion, un peu plus chargés en particules, passent ensuite au travers du système de contrôle de particules qui les collecte (US EPA, 2003). Cette méthode est schématisée à la Figure 2-9.



L'avantage de la voie semi-sèche, comparativement à la voie humide, est que la manipulation et le traitement d'un sous-produit sec sont plus faciles que ceux d'une boue. De plus, la place nécessaire dans le cas de la voie sèche est réduite comparée à celle nécessaire pour la voie humide. Toutefois, les systèmes de désulfuration des fumées par dispersion de pulvérisation aqueuse sont plus sensibles aux conditions d'opérations (Srivastava et al., 2001).

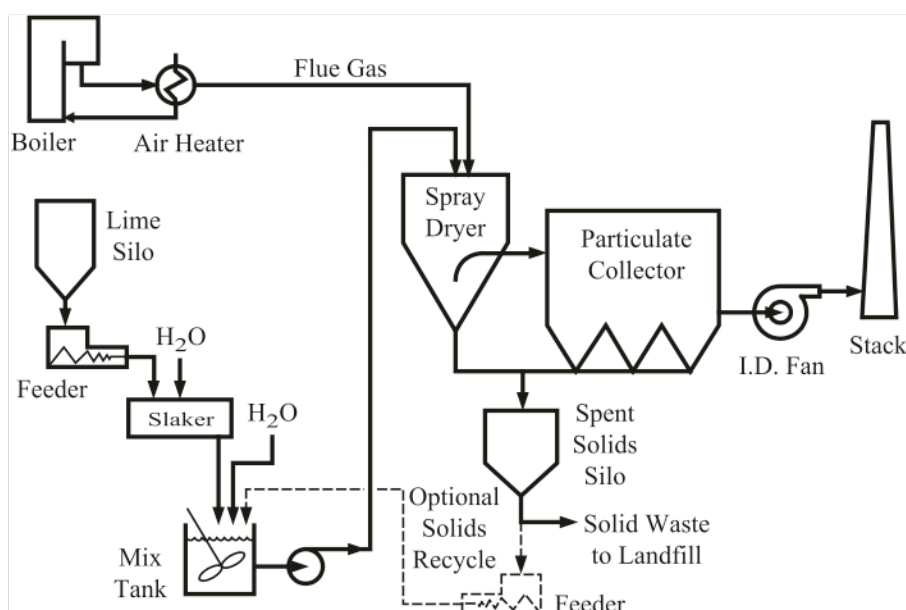


Figure 2-9: Schéma d'un système de désulfuration des fumées par dispersion de pulvérisation aqueuse (Schnelle and Brown, 2001).

Les technologies de désulfuration des fumées agissent conjointement sur la capture de SO<sub>2</sub> et de HCl. Bien qu'ayant de hauts potentiels de capture du SO<sub>2</sub>, elles ont néanmoins certains désavantages. Parmi ceux-ci on peut compter l'important investissement initial qu'il faut réaliser, équivalent à 12 à 18% de l'investissement nécessaire pour l'ensemble de la centrale (Xu et al., 2000), la nécessité d'espace supplémentaire au sein des centrales existantes pour la construction de l'unité et les hauts coûts d'opération, surtout pour les procédés "jetables" (Shemwell et al., 2000). De plus, une quantité d'eau considérable est nécessaire pour former la boue alcaline, ce qui peut poser problème dans les régions où l'eau est disponible de façon limitée comme le nord et le nord-est de la Chine (Xu et al., 2000).

#### 2.1.2.3.4 Procédés intervenant au sein des fournaies

##### 2.1.2.3.4.1 Auto-désulfuration du charbon

Les cendres de charbon contenant naturellement des composés alcalins tels que  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ , une petite partie du soufre peut être captée dans les cendres elles-mêmes, sous forme de sulfate en conditions oxydantes, ou de sulfure en conditions réductrices. Cependant, dû à la haute température de la flamme et au faible temps de résidence des PCB, moins de 10% du soufre est capté dans les cendres volantes, et moins de 1% dans les cendres résiduelles (Cheng et al., 2003).

Afin d'augmenter cette capture *in situ* du  $\text{SO}_2$ , des sorbants peuvent également être ajoutés directement au sein de la fournaie.

##### 2.1.2.3.4.2 Injection directe de sorbant

Différentes méthodes d'injection de sorbant dans les fournaies ont été développés durant les dernières décennies. Les principales différences sont liées au point d'injection du sorbant dans la fournaie. On distingue ainsi l'injection de sorbant au sein de la chambre de combustion ou FSI (*Furnace sorbent injection*), l'injection de sorbant au sein de l'économiseur (*Economiser sorbent injection*) et l'injection de sorbant dans les conduits après le préchauffeur d'air (*In-duct sorbent injection*) (Srivastava et al., 2001). Ces injections de sorbant peuvent être soit sèches, soit combinées à la pulvérisation de fine gouttelettes d'eau (U.S. NETL, 2001). Dans tous les cas, les particules sont ensuite collectées au sein du système de contrôle des particules, où, si le temps de résidence est suffisant et les conditions favorables, la capture du  $\text{SO}_2$  se poursuit (Liu et al., 2010).

L'injection de sorbant au sein même de la chambre de combustion étant la technologie étudiée dans ce travail, elle sera la seule à être développée ci-après. Notons cependant que deux types d'injection au sein de la chambre de combustion peuvent être distingués: le premier consiste à injecter le sorbant de façon indépendante du charbon, ce qui nécessite un système d'alimentation supplémentaire qui lui est dédié, alors que le second consiste à injecter au sein de la fournaie un mélange de charbon et de sorbant, préparé en amont de la fournaie. Dans ce cas, le système d'alimentation du charbon déjà en place suffit et les conditions de température auxquelles le sorbant est soumis sont plus intenses. C'est ce dernier qui est étudié dans cette thèse.

#### 2.1.2.3.4.2.1 Généralités sur la FSI

Les paramètres clés gouvernant l'efficacité du procédé d'injection de sorbant au sein des fournaies sont principalement la température de réaction et plus particulièrement la stabilité thermique du produit de sulfuration, ainsi que le temps de résidence dans la fournaie (Cheng et al., 2003). De plus, des risques accrus de déposition des cendres au sein de la fournaie sont souvent liés à l'injection de composés alcalins à haute température (Often et al., 1987). Globalement, plus le ratio molaire entre composés alcalins et quantité de soufre de l'injection (rapport Ca/S ou stoic) augmente, meilleur est la réduction des émissions de soufre, mais plus faible est l'utilisation du sorbant (Shemwell et al., 2000). Contrairement aux techniques de désulfuration des fumées, le procédé d'injection de sorbant au sein des fournaies est un procédé peu onéreux à l'installation, mais il peut s'avérer coûteux lors de son opération dû à la faible utilisation des sorbants.

#### 2.1.2.3.4.2.2 Utilisation de sorbants à base de calcium

Comme dans le cas des FGD, le calcaire et la chaux sont les sorbants les plus utilisés pour l'injection au sein des PCB. Depuis les années 1960, plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à leur comportement dans les fournaies (Zhang et al., 2002). Une fois dans un environnement à haute température, les sorbants sont tout d'abord calcinés (ou activés) selon les réactions suivantes (Muzio and Often, 1987):

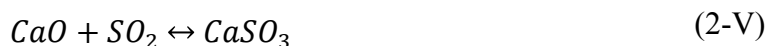


Cette étape ne semble pas affecter la taille des particules, cependant, vu que le volume molaire de CaO (16,9 cm<sup>3</sup>/mol) est inférieur à celui de CaCO<sub>3</sub> (36,9 cm<sup>3</sup>/mol) et de Ca(OH)<sub>2</sub> (33,1 cm<sup>3</sup>/mol), le CaO formé est fortement poreux, et peut atteindre une surface spécifique allant jusqu'à 90 m<sup>2</sup>/g (Lindgren et al., 1992).

Une fois sous forme de CaO, si la température n'excède pas 1300°C, les sorbants réagissent alors avec le dioxyde de soufre pour former du CaSO<sub>4</sub> (Muzio and Often, 1987):



Cependant, il se pourrait que cette réaction implique un mécanisme bien plus complexe au sein duquel les réactions suivantes auraient lieu, avec la participation d'autres espèces de type  $S_yO_x^{n-}$  (Dennis and Hayhurst, 1990):



Alors que la particule de sorbant se déplace le long de la fournaise, la vitesse de réaction apparente de sulfuration peut être gouvernée par les différents phénomènes suivants (Muzio and Often, 1987):

- Diffusion du  $SO_2$  jusqu'à la surface de la particule
- Diffusion du  $SO_2$  au sein des pores de la particule
- Diffusion du  $SO_2$  au sein de la couche de  $CaSO_4$  formée par sulfuration de la particule
- Diminution de la réactivité de la particule causée par le remplissage des pores de petite taille
- Accumulation de  $CaSO_4$  à l'entrée des pores causant l'obstruction des pores
- Perte de surface de réaction due au frittage (*sintering*) des particules
- Vitesse de réaction réduite à basse température

Selon Ye et al. (1995), la réaction de sulfuration de particules de  $CaO$  de  $5\mu m$  de diamètre en présence de 1000ppm de  $SO_2$  pour un rapport  $Ca/S$  de 1, un temps de résidence de 2s et à une température de  $1000^\circ C$  se passe en deux étapes (Ye et al., 1995):

1. Réaction très rapide: 42% de la capture de  $SO_2$  se fait durant les 0.4 premières secondes
2. Réaction ralentie: 20% de la capture de  $SO_2$  se fait durant les 1.6 secondes restantes.

La première étape où la sulfuration est rapide semble être liée à l'importante surface spécifique des pores du sorbant, combinée à une cinétique intrinsèque rapide. Le déclin rapide de réactivité est habituellement attribué à la perte de surface spécifique et de porosité ou frittage (*sintering*) du  $CaO$  et à la formation d'une couche de  $CaSO_4$  dont le volume molaire est beaucoup plus

important que celui du CaO, valant  $52.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$  soit trois fois plus que celui de CaO (Adanez et al., 1997). Ce résultat souligne l'importance d'un temps de résidence le plus grand possible dans la fournaise pour atteindre un niveau raisonnable de capture du  $\text{SO}_2$  (Ye et al., 1995).

Une caractéristique importante des sorbants calciques est que, à haute température, le produit de sulfuration  $\text{CaSO}_4$  n'est pas stable. En effet, il ne se décompose que peu en dessous de  $1050^\circ\text{C}$  et ne présente que 13% de décomposition à  $1150^\circ\text{C}$ , mais ce pourcentage augmente drastiquement jusqu'à 57% à  $1200^\circ\text{C}$  et jusqu'à 96% à  $1300^\circ\text{C}$ , température à laquelle la réaction n'aura plus lieu (Cheng et al., 2003). Les  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Ca(OH)}_2$  traditionnels entraînent alors, respectivement, une efficacité de désulfuration de 30-45 et de 40-60% lors d'injection directe dans les fournaies (Cheng et al., 2003; Goots et al., 1992). Néanmoins, au sein d'un environnement réducteur, CaO peut réagir avec  $\text{H}_2\text{S}$  et COS pour former CaS, qui lui est stable à plus haute température (jusqu'à  $2525^\circ\text{C}$ ) (Case et al., 1982). De plus, vu son volume molaire réduit par rapport à  $\text{CaSO}_4$  ( $28.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ), il permettrait de réduire la limitation par diffusion interne (Lindgren et al., 1992). Un environnement riche en combustible étant nécessaire aux hautes températures afin de réduire les émissions de  $\text{NO}_x$ , l'efficacité de désulfuration pourrait s'en voir augmentée.

Le Tableau 2-4 reprend un résumé de différentes études trouvées dans la littérature portant sur les performances de sorbant calcique lors d'injection dans la fournaise. Cette liste n'est pas exhaustive, la littérature dans ce domaine étant assez fournie, mais donne un aperçu de la littérature existante. Les études entreprises au sein d'appareil thermogravimétrique ont été écartées, les vitesses de chauffe étant trop éloignées de celles typiques des PCB.

Tableau 2-4: Aperçu d'études d'injection de sorbants calciques dans les fournaies.

Type sorbant	Présence charbon	Type Réact.	Temp.	Réduction obtenue, Ca/S et modélisation	Référence
Dolomite et calcaire calcinés	Non, mais utilisation de gaz de combustion	LF	Iso-T, max. $980^\circ\text{C}$	Réduction: NA Modèle cinétique de premier ordre avec terme de ralentissement lié à la formation de $\text{SO}_4$ Modèle vérifié par Stouffer and Yoon (1989) pour des conditions expérimentales similaires	Borgwardt (1970)
$\text{CaCO}_3$	Oui	EFR	Non donnée	RT: non donné, Réduction de 45% à $\text{Ca/S}=2$ et 60% à $\text{Ca/S}=3$	Case et al. (1982)
$\text{CaCO}_3$	Oui	DTF	Iso-T à $1000^\circ\text{C}$	RT: 1s, Réduction de 10%, 40%, 90% et 100% à $\text{Ca/S}=1, 2, 4$ et 16	Chen et al. (2012)

CaCO <sub>3</sub> et Ca(OH) <sub>2</sub>	Non, mélange de SO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> et N <sub>2</sub>	DTF	Iso-T à 1080°C	RT: 0.6s, Réduction: NA Modélisation de l'évolution de la taille des pores Pour une même taille de particule, avantage de Ca(OH) <sub>2</sub> sur CaCO <sub>3</sub> pourrait être une distribution de taille de pore plus favorable à la capture de SO <sub>2</sub>	Ghosh- Dastidar et al. (1996)
CaCO <sub>3</sub> et Ca(OH) <sub>2</sub>	Non, combustion de gaz naturel avec ajout SO <sub>2</sub>	EFR	Iso-T, max. 1094°C	RT: 0.55s, Ca/S=2, Réduction de 20% à 40% pour CaCO <sub>3</sub> , et de 30% à 50% pour Ca(OH) <sub>2</sub> avec diminution taille de 49µm à 4µm Modèle de sphères superposées	Milne et al. (1990)
CaCO <sub>3</sub> et Ca(OH) <sub>2</sub>	Non, combustion de CO avec ajout SO <sub>2</sub>	EFR	Iso-T, max. 1270°C	RT: 0.35s, 40% réduction à Ca/S=2 pour Ca(OH) <sub>2</sub> Réduction max à 1170°C: 60% pour Ca(OH) <sub>2</sub> vs 20% pour CaCO <sub>3</sub> Réduction plus rapide pendant première 0.1s puis ralentie, même si augmente quand même Perte de porosité à haute température, moins forte pour Ca(OH) <sub>2</sub> d'où meilleure capture	Newton et al. (1989)
Ca(OH) <sub>2</sub>	Oui	PCB	Gradient 1600°C à 800°C	RT: 2s, Réduction de 45%, 50% et 60% à Ca/S=2.5, 3 et 4 Modélisation type CFD	Shi et al. (2011)
CaCO <sub>3</sub>	Non, mélange de SO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> et N <sub>2</sub>	EFR	Iso-T à 1000°C	RT: 2s, 60% réduction à Ca/S=1 50% réduction après 0.4s, augmentation plus faible pendant les 1.6s restant. Pas effet concentration en SO <sub>2</sub> Modèle basé sur distribution taille pore	Wang and Bjerle (1998)
CaCO <sub>3</sub>	Non, mélange de SO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> et N <sub>2</sub>	EFR	Iso-T à 1000°C	RT: 2s, 60% réduction à Ca/S=1 Capture rapide pendant 0.4s, puis ralentie pendant 1.6s. Pas d'effet clair de la concentration en SO <sub>2</sub> Modélisation évolution de conversion sorbant avec temps. Développement pas cohérent.	Ye et al. (1995)
CaCO <sub>3</sub>	Oui	DTF	1300°C partie sup. et 900°C partie inf.	RT: 1.8s Réduction dépend du charbon. Charbon haut S: réduction SO <sub>2</sub> de 82% et 84% pour Ca/S = 1 et 2. Charbon bas S: 73% réduction à Ca/S=2.2 Autre charbon: 55% pour Ca/S=2 (Ca capté dans aluminosilicates des cendres)	Zhang et al. (2002)

DTF: Fournaise tubulaire à chute, EFR: Réacteur à flux entraîné, LF: lit fixe, NA: Non applicable, RT: temps de résidence

Parmi ces études, des réductions des émissions de SO<sub>2</sub> de 10% à 100% ont été observées, pour des stoics (rapport Ca/S) allant de 1 à 16. Pour un même stoic, Ca(OH)<sub>2</sub> semble mener à une plus grande capture de SO<sub>2</sub> que CaCO<sub>3</sub>, dû à une organisation des pores plus favorable. La concentration en SO<sub>2</sub> dans les cas de simulation des gaz de combustion n'a pas semblé avoir

d'effet sur l'efficacité de capture du  $\text{SO}_2$ , contrairement au cas où des charbons de différente teneur en soufre ont été utilisés. La réaction en deux temps mentionnée précédemment a été confirmée par plusieurs études. Différents types de modèles de complexité plus ou moins grande ont également été développés. Le modèle de Borgwardt datant de 1970 reste toutefois une référence et est encore utilisé à l'heure actuelle (ex: Belosevic et al. (2015)).

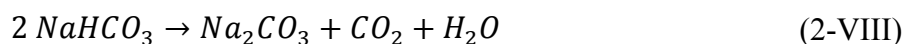
Une étude approfondie au sein d'une PCB industrielle d'un brûleur multi-étagé à injection de calcaire ou LIMB (*Limestone Injection Multistage Burner*) avec humidification des fumées a également été réalisée pour le Département de l'Énergie des US par la compagnie Babcock & Wilcox (Goots et al., 1992; U.S. NETL, 2001). Cette technologie combine injection de calcaire et brûleur à bas  $\text{NO}_x$ . Parmi les résultats obtenus on peut citer une réduction de 60% des émissions de  $\text{SO}_2$  en présence de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , de 50% en présence de dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) et de 20 à 40% en présence de  $\text{CaCO}_3$  pour un rapport Ca/S de 2. Une meilleure capture de  $\text{SO}_2$  avec diminution de la taille des particules de sorbant a également été observée. L'humidification des fumées permettait d'assurer une opération du ESP satisfaisant les normes d'opacité des fumées des centrales au charbon. Les émissions de  $\text{NO}_x$  présentaient des variations, mais aucune corrélation avec la charge de la fournaise, la quantité d'oxygène dans les gaz de combustion ou la taille des particules de charbon n'a pu être identifiée.

On voit donc que de nombreuses études ont été réalisées, mais majoritairement en présence d'un gaz simulant la composition des gaz de combustion. De plus, ces tests sont souvent réalisés à une température uniforme. Ces expériences sont satisfaisantes pour le développement de modèles de sulfuration, mais sont peu représentatives des conditions réelles des PCB où les gradients de concentrations et de températures, ainsi que l'interaction potentielle avec les cendres peuvent influencer la capture de  $\text{SO}_2$ .

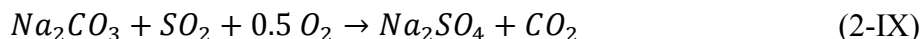
#### 2.1.2.3.4.2.3 Utilisation de sorbant à base de sodium

Des sorbants à base de sodium peuvent également être utilisés afin de capter le  $\text{SO}_2$ . Ils sembleraient même être thermodynamiquement plus efficaces que les sorbants à base de calcium au moins pour des températures allant de 100 à 600°C (Verdone and De Filippis, 2004). Parmi eux les plus largement utilisés sont la nahcolite ( $\text{NaHCO}_3$ ) et le trona ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), tous deux présents dans de larges gisements aux US. A 270°C, et même partiellement à des

températures aussi basses que 40°C,  $\text{NaHCO}_3$  se décompose en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  selon la réaction (Keener and Davis, 1984):



formant des particules poreuses comme dans le cas de la calcination de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Ca(OH)}_2$  (Wu et al., 2004) et ayant une forte réactivité envers le  $\text{SO}_2$ :



Ces sorbants sont capables de capter le  $\text{SO}_2$  à des températures aussi basses que 140°C à 300°C (Walawska et al., 2014). Par contre, à partir de 316°C, le frittage (*sintering*) des particules est non négligeable, entraînant une perte de porosité. De plus, de façon similaire au cas des sorbants calciques, le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a un volume molaire plus important que  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 53.16cm<sup>3</sup>/mol vs. 42.25cm<sup>3</sup>/mol, résultant en l'obstruction des pores des particules avec la réaction de sulfuration (Srinivasan, 2004). Remarquons que, étant donné que deux moles de sodium sont nécessaires à la capture d'une mole de soufre, le stoic est défini comme étant le rapport molaire Na/2S.

Différentes études sur l'utilisation de sorbant à base de sodium sont données au Tableau 2-5.

Tableau 2-5: Aperçu d'études de capture du  $\text{SO}_2$  à l'aide de sorbants à base de sodium.

Description des expériences	Type de sorbant, taille et Na/2S	Résultats	Référence
LF Mélange de $\text{N}_2$ , $\text{O}_2$ , $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ et 2.45%v $\text{SO}_2$ 3g sorbant (hauteur de lit de 0.16cm) T variable entre 120°C et 345°C	$\text{NaHCO}_3$ de 51, 87 et 140µm et $\text{Na}_2\text{CO}_3$ de 20, 90 et 200µm Na/2S: NA	$\text{NaHCO}_3$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3$ réagissent de façon similaire avec $\text{SO}_2$ à $T > 290^\circ\text{C}$ $\text{NaHCO}_3$ significativement plus efficace que $\text{Na}_2\text{CO}_3$ pour $T < 232^\circ\text{C}$ $\text{NaHCO}_3$ (rapidement convertit en $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et $\text{Na}_2\text{CO}_3$ montrent une tendance à agglomérer par frittage pour $T > 340^\circ\text{C}$ , résultant en une efficacité de conversion en sulfate réduite A $T = 340^\circ\text{C}$ , plus petites sont les particules, plus grande est la conversion	Keener and Davis (1984)
TGA 3500ppm $\text{SO}_2$ in $\text{N}_2$ 90mg sorbant T: 90°C, 120°C, 150°C et 220°C	Trona de 236µm Na/2S: NA	Conversion en sulfate se fait en deux temps, indicateur d'un changement du mécanisme de réaction et de la structure des pores. Plus prononcé à 150°C qu'à 220°C. A $T \geq 150^\circ\text{C}$ conversion de 1 atteinte après 3h.	Güldür et al. (2001)
PCB suivi par ESP. Injection sorbant dans <i>duct section</i>	$\text{NaHCO}_3$ de 10µm, 11µm, et 28µm Trona de 10µm	Réduction de $\text{SO}_2$ entre 40 et 80% lors de l'injection du $\text{NaHCO}_3$ directement dans le gaz en amont du ESP Réduction de $\text{SO}_2$ plus importante avec $\text{NaHCO}_3$	Pilat and Wilder (2007)



SO <sub>2</sub> émissions: 350-500ppm Gaz T: 150°C-205°C	Stoic: 0.5 à 2.5	qu'avec Trona (Na/2S=1, 50% vs. 25-30%) Capture de SO <sub>2</sub> plus importante pour les petites particules de 11µm que pour celles de 28µm	
DTR Mélange de N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O et 0.05%v SO <sub>2</sub> Gaz T: 120°C-175°C	Trona de 38µm et <70µm Stoic: 1.5, 2.9 et 6.2	Capture plus importante du SO <sub>2</sub> pour les particules plus petites L'effet de la température est plus compliqué: augmentation puis diminution puis augmentation à nouveau de la conversion des particules avec la température d'opération Plus la concentration de SO <sub>2</sub> est élevée, meilleure est la conversion des particules de sorbant.	Srinivasan (2004)
DTR à 300°C SO <sub>2</sub> émissions: 2200ppm + O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> et N <sub>2</sub> 6g sorbant	NaHCO <sub>3</sub> et Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> de 6.7µm, 13.2µm et 32.8µm Stoic: non donné	SO <sub>2</sub> réduction maximale obtenue = 95.8% pour les plus petites particules de NaHCO <sub>3</sub> , et de 80% pour Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . Efficacité globale de capture du SO <sub>2</sub> et les vitesses de conversion sont supérieures pour NaHCO <sub>3</sub> que pour Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Effet significatif de technique d'activation du sorbant sur capture de SO <sub>2</sub>	Walawska et al. (2014)

Parmi les expériences reprises dans le Tableau 2-5, des captures de SO<sub>2</sub> jusqu'à 95% ont été mesurées. Cependant, toutes ces expériences sont faites à basse température. Je n'ai réussi à trouver qu'un seul rapport concernant l'injection de sorbant à base de sodium à des conditions similaires à celles de la chambre de combustion des PCB. Ce rapport décrit des expériences d'injection de trona et de calcaire à mi-hauteur au sein d'une PCB (Western Research Institute, 2005) et conclut que l'injection de trona à des ratios molaires Na/S de 1.4 et 2.4 résulte en des réductions de SO<sub>2</sub> de 29 à 43%, qui sont inférieures à celles obtenues lors de l'injection de calcaire à des ratios molaires correspondants. L'injection combinée de calcaire et de trona pour des rapports (Ca+Na/2)/S de 1.5 à 2.5 et des mélanges 80:20 de calcaire et trona a mené quant à elle à des réductions des SO<sub>2</sub> de 35 à 51%, soit des réductions semblables à celles obtenues pour le calcaire seul. La présence de trona était aussi systématiquement associée à une forte déposition des cendres au sein la fournaise.

En effet, aux conditions de températures typiques des PCB (voir Tableau 2-6), les sorbants à base de sodium se trouvent généralement sous forme fondue ou même vaporisée, permettant leur adhésion sur les surfaces des fournaies.

Tableau 2-6: Températures de fusion (Newkirk and Aliferis, 1958; Wang et al., 2007a).

Composé	T de fusion (°C)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	851
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	884
CaSO <sub>4</sub>	1450

Il est également connu que doper les sorbants à base de calcium avec des sorbants à base de sodium durant leur préparation permet d'augmenter la séquestration du soufre et l'utilisation du sorbant calcique (Cheng et al., 2003; Goots et al., 1992). Finalement, les sorbants à base de sodium ont aussi l'avantage de réduire les émissions de HCl, le captant sous forme de NaCl (Verdone and De Filippis, 2004).

#### 2.1.2.4 Émissions de mercure

Le dernier polluant que nous aborderons dans cette section est le mercure, généralement présent dans le charbon à raison de 0.1 à 0.15mg par kilogramme (Yang et al., 2007). Durant la combustion, le mercure est émis à des concentrations de l'ordre de 1-20µg/m<sup>3</sup> seulement, ce qui, étant donné son importante toxicité, est néanmoins fort problématique pour les propriétaires de centrales à charbon. Le mercure est présent dans les gaz de combustion sous trois formes: lié aux particules, oxydé (principalement sous forme de chlorure de mercure, HgCl<sub>2</sub>) et sous forme élémentaire. La concentration en mercure peut être réduite à l'aide de filtres à manche, d'électro-filtres ou de dépoussiéreurs par voie humide. Les réductions obtenues varient de 0 à 90% en fonction du charbon, des propriétés des cendres et des spécificités des installations (Yang et al., 2007). On remarque également que l'augmentation de la concentration en HCl dans les fumées améliore l'absorption du mercure (Pavlish et al., 2003; Yang et al., 2007), la présence de HCl favorisant la formation de HgCl<sub>2</sub> capable de condenser sur les cendres qui sont ensuite arrêtées par les filtres à particules.

Cependant, pour une réduction systématique des émissions, ces installations doivent être secondées par des technologies ciblant spécifiquement le mercure. Le charbon actif est un des sorbants capable de capturer le mercure des gaz de combustion. Les centrales actuelles peuvent facilement être modifiées afin d'intégrer une injection de charbon actif en amont des électro-

filtres ou des filtres à manches (Senior et al., 2004). Même si l'injection de charbon actif semble être une technologie envisageable industriellement, deux éléments majeurs doivent être considérés: son coût d'opération ainsi que son impact environnemental. Parce que le charbon actif ne peut être utilisé qu'une fois, ne pouvant être économiquement régénéré ou recyclé, les coûts d'opération sont généralement fort élevés. De plus, le charbon actif imprégné de mercure récupéré avec les cendres doit alors être traité comme déchet. Pour une réduction du mercure de 82%, le prix d'utilisation de charbon actif serait entre 110 000\$ et 150 000\$ par kg de mercure (Liu et al., 2010).

Les solutions de contrôle des émissions polluantes du charbon sont majoritairement dominées par l'utilisation de sorbants spécifiques à chaque polluant. Néanmoins, une solution simple est la substitution d'une partie du charbon par un combustible à plus faible concentration en composés polluants. En ce qui concerne le soufre, le mélange de charbons à plus ou moins faible contenu en soufre est la solution la plus avantageuse financièrement. Malheureusement les charbons de haut grade à faible teneur en soufre ne sont pas toujours disponibles. Les déchets, qu'ils soient forestiers, municipaux, industriels ou de l'agriculture, quant à eux, sont disponibles en grande quantité. De plus, avec la réduction de la quantité de déchets enfouis et l'accent sur la revalorisation visés par les politiques, des techniques novatrices de gestion des déchets doivent être développées. La génération d'électricité à partir de combustibles dérivés des déchets au sein des centrales électriques existantes est dès lors une technologie prometteuse pour la revalorisation des déchets municipaux (Chyang et al., 2010) et pour l'amélioration des performances environnementales des PCB.

## 2.2 La co-combustion de combustible dérivé de déchets comme solution potentielle

### 2.2.1 Les combustibles dérivés de déchets

#### 2.2.1.1 Généralités

Tout développement économique est accompagné d'une hausse de la consommation de biens et services, menant généralement à une augmentation de la quantité de déchets solides devant être éliminés d'une manière ou d'une autre. De par le monde, environ 1.4 milliard de tonnes d'ordures ménagères ou MSW (*Municipal Solid Waste*) sont rejetées dans des sites d'enfouissement chaque année, généralement à une profondeur suffisante pour risquer une contamination des eaux souterraines par infiltration des lixiviats (*leachate*) et pour générer du biogaz, un gaz composé à moitié de méthane et à moitié de CO<sub>2</sub>, dont moins de 10% est capté et revalorisé, le restant étant émis dans l'atmosphère (Dunnu et al., 2009; El-Fadel et al., 1997). Afin d'éviter ces dommages environnementaux les gouvernements tendent à bannir les décharges et encouragent le développement de traitements alternatifs des déchets.

En 2013 aux US, environ 230 millions de tonnes de déchets ont été générés, dont seuls 79 millions, soit un peu plus d'un tiers, ont été compostés ou recyclés (US EPA, 2015). Les 151 millions de tonnes restant ont été enfouis. Leur composition est donnée à la Figure 2-10. On peut voir que parmi les déchets destinés à la décharge, il reste une importante fraction de papier, carton, textiles, bois et plastiques, soit des composés non dangereux et à haut pouvoir calorifique. Ces composés peuvent alors être récupérés et traités de façon à produire un combustible dérivé de déchets ou WDF (*Waste derived fuel*) pouvant être utilisé pour la production d'énergie. La récupération et l'utilisation du biogaz de décharges est également une alternative de valorisation des déchets. Cependant, il a été déterminé que la quantité d'énergie pouvant être obtenue par kg de déchets via la capture du biogaz est d'un ordre de grandeur inférieure à celle pouvant être obtenue par combustion (Kaplan et al., 2009). De plus, comparée à l'incinération, la co-combustion de combustible dérivés des déchets au sein de centrales thermiques existantes permet d'atteindre une plus haute efficacité d'utilisation des déchets, l'efficacité électrique des centrales à charbon étant habituellement de 10% à 20% supérieure à celle des incinérateurs dédiés au seul traitement des déchets (Wu et al., 2011a).

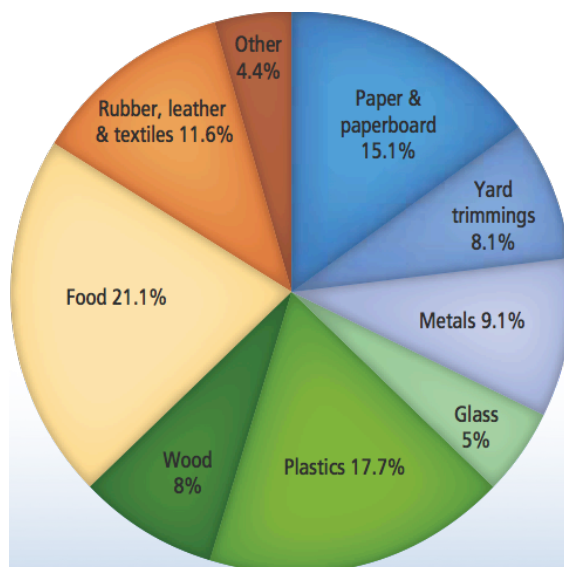


Figure 2-10: Composition des déchets destinés à l'enfouissement après recyclage et compostage, 2013 (US EPA, 2015).

En fonction de leurs caractéristiques et du type de déchets utilisés pour les produire, les combustibles dérivés de déchets sont appelés SRF pour *Solid Recovered Fuel*, RDF pour *Refused Derived Fuel* ou EF pour *Engineered Fuel*. Généralement, les SRF sont plus homogènes, moins contaminés et ont un plus haut pouvoir calorifique que les RDF, plus génériques. Les EF, quant à eux, réfèrent généralement à une fraction des MSW ayant été séparée, transformée et séchée (ex: plastiques et/ou papiers) mais qui est souvent trop contaminée pour être recyclée (Psomopoulos, 2014). Les EF ont alors un plus haut pouvoir calorifique, une plus faible humidité et une plus faible teneur en cendres que les RDF. Dans tous les cas, dans le but d'augmenter le pouvoir calorifique et l'homogénéité du combustible, les déchets subissent les traitements suivants: tri, broyage, criblage, séchage, densification, etc (Chyang et al., 2010; Hilber et al., 2007).

Les combustibles dérivés de déchets ainsi formés peuvent alors être utilisés au sein de centrales thermiques à charbon ou à gaz ou au sein de procédés industriels, où ils peuvent être exploités soit pour leur contenu énergétique (ex: cimenterie) soit pour leurs propriétés matérielles (ex: production d'asphalte) (Dunnu et al., 2009). Le but de cette étude étant de développer une technologie simple et peu coûteuse pour la réduction des émissions de soufre des centrales électriques au charbon existantes, seule l'utilisation des WDF au sein de centrales thermiques sera discutée dans la suite de cette section. Mentionnons également qu'à l'heure actuelle de nombreuses recherches portent sur l'oxycombustion, qui permet la séquestration du CO<sub>2</sub> des

fumées des centrales électriques (Belo et al., 2014; Chen et al., 2012; Müller et al., 2013). Néanmoins, les coûts de cette technologie restent un obstacle majeur à toute application commerciale (Wang et al., 2014).

### **2.2.1.2 Avantages et inconvénients de la co-combustion de combustible dérivé des déchets**

La co-combustion de WDF au sein de centrales thermiques existantes présente plusieurs avantages pour les propriétaires des centrales. Le premier est que la combustion de leur fraction biogène n'entraîne pas d'augmentation nette des émissions de CO<sub>2</sub> (plus précisément de CO<sub>2</sub> "fossile") (Sami et al., 2001). La biomasse capture la même quantité de CO<sub>2</sub> durant sa vie, que celle qui est émise durant sa combustion. Ainsi substituer des WDF à une partie du charbon permet une réduction des émissions de CO<sub>2</sub> "fossiles" (Vassilev et al., 2015). La combustion des déchets biogènes apporte une réduction additionnelle des émissions de gaz à effet de serre si l'on considère le méthane qui aurait été émis si ils avaient été mis en décharge, le CH<sub>4</sub> étant un gaz à effet de serre vingt-cinq fois plus dommageable que le CO<sub>2</sub> en termes de réchauffement climatique (Environment Canada, 2015). Un autre avantage des WDF est leur faible contenu en soufre. Ainsi, comme mentionné à la Section 2.1, substituer à une partie du charbon ces combustibles à haut pouvoir calorifique mais à faible contenu en soufre permet de réduire les émissions de SO<sub>2</sub> par kWh d'électricité produit (Sami et al., 2001). De plus, alors que le charbon contient généralement de l'ordre de 1% d'azote, les déchets papier et plastiques contiennent jusqu'à dix fois moins d'azote, produisant donc moins de NO "combustible" (Glarborg et al., 2003). Finalement, les WDF produisent moins de cendres que le charbon, réduisant le volume de cendres à éliminer (Ko and Chang, 2008). Ainsi, étant donné que la co-combustion de WDF dans les centrales existantes ne requiert généralement que peu d'investissements (Hilber et al., 2007), elle permettrait de produire de l'électricité partiellement à partir de sources renouvelables, et ce à bas prix. De plus, comparativement à une utilisation unique de WDF dans les centrales thermiques, la variabilité potentielle du ratio de co-combustion permet de s'adapter aux variations éventuelles de la disponibilité des WDF (Heinzel et al., 1998).

Ces avantages sont toutefois tempérés par les difficultés techniques pouvant être associées à leur co-combustion au sein des centrales thermiques. En effet, comparativement au charbon, les WDF ont généralement un haut contenu en chlore (0.3-0.8%*m* base sèche) (Hernandez-Atonal et al., 2007). Ce chlore, émis lors de la combustion, peut aggraver les problèmes de déposition des

cendres et de corrosion au sein des fournaies (Wu et al., 2011a). De plus, certains déchets tels que les bois imprégnés d'arséniate de cuivre chromé, ou CCA, et les plastiques contenant des stabilisateurs, peuvent contenir un haut taux d'éléments-traces métalliques, supérieur à celui du charbon. Leur combustion pourrait alors augmenter les émissions d'éléments-traces métalliques des centrales thermiques et générer des particules fines potentiellement plus dangereuses que celles issues de la combustion de charbon seul (Wu et al., 2011a). Par ailleurs, alors que les cendres de charbon peuvent être revalorisées dans les cimenteries, la co-combustion de WDF pourrait modifier les caractéristiques des cendres et mettre en péril leur revalorisation (Sarabèr, 2014). Finalement, puisque les WDF sont plus hétérogènes que le charbon, les variations de leurs propriétés pourraient avoir un impact significatif sur l'opération des fournaies, et pourrait fortement réduire la robustesse de ces dernières. En conséquence, une évaluation systématique de la co-combustion de charbon et de WDF est nécessaire avant toute application industrielle.

### 2.2.2 Exemples d'études de co-combustion

Lors des études de co-combustion, les proportions de chacun des combustibles peuvent être exprimées en termes massiques ou énergétiques (aussi appelées thermiques) (Pronobis, 2006). Les fractions énergétiques sont évaluées selon:

$$x_j^e = \frac{W_j LHV_j}{W_j LHV_j + W_c LHV_c} \quad (2-1)$$

avec  $W$  le débit massique (kg/h) du combustible supplémentaire ( $j$ ) et du combustible de base ( $c$ ) et  $LHV$  le pouvoir calorifique inférieur (kJ/kg). Les fractions massiques quant à elles sont évaluées selon:

$$x_j = \frac{W_j}{W_j + W_c} \quad (2-2)$$

Un aperçu des études de co-combustion de combustibles dérivés des déchets et de charbon aux conditions typiques des PCB décrites dans la littérature est présenté dans le Tableau 2-7.

Tableau 2-7: Aperçu des études de co-combustion de WDF et de charbon aux conditions typiques des PCB.

Type Réact.	Type combust.	Mélange	Résultats	Réf.
PCB	Lignite SRF	2%th et 4%th	Niveaux de CO augmentent légèrement en présence de SRF Pas d'effet sur émissions de SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , Hg, dioxines/furanes ou cendres Pas d'effet sur le contenu en carbone des cendres Augmentation des émissions de HCl	Hilber et al. (2007)
DTF	Charbon bitumineux RDF	5%th	Pas d'effet sur contenu en C des cendres Pas d'effet du RDF sur la composition et la fusibilité des cendres volantes Addition de 5% de RDF augmente la vitesse de déposition des cendres quasi d'un facteur 2 Présence de grosse particule de RDF dans les amas de cendres sur la sonde de déposition	Kupka et al. (2008)
PCB	Charbon 30µm RDF 100µm	5%th, 10%th, 15%th, 20%th et 25%th	Température de flamme moins élevée proche des brûleurs dans le cas de co-combustion de RDF Zone de combustion plus étendue en présence de RDF Pas d'effet sur contenu en C des cendres Augmentation de la concentration en Zn, Pb et Cu dans les cendres	Wolski et al. (2002)
PCB	Charbon bitumineux SRF avec 1% Cl	7%th	Co-combustion augmente formation de particules de taille inférieure au micron, et surtout des particules ultrafines (<0.2µm) Composition globale est similaire que dans le cas du charbon seul, à part pour un enrichissement en Ca, P et K	Wu et al. (2011b)
DTF	Charbon bitumineux 19µm SRF 164µm Additifs: NaCl, PVC	7.9%th, 14.8%th et 25%th	Émissions de NO diminuent avec addition de SRF (17% réduction pour 25%th SRF) et la conversion de N-combustible en NO diminue avec augmentation de la part de SRF Faible diminution du SO <sub>2</sub> avec addition de SRF (7% red pour 25%th SRF) due au plus faible contenu en S du SRF. Pas d'effet des additifs sur émissions de SO <sub>2</sub> mais augmentation de la capture de S dans les cendres Combustion moins complète en présence de SRF Propension des cendres à se déposer diminue avec l'augmentation de la part de SRF, alors que l'addition de NaCl et PVC l'augmente significativement	Wu et al. (2011a)
			Présence de SRF mène à un enrichissement des cendres volantes en As, Cd, Pb, Sb et Zn Présence d'additif contenant Cl mène à enrichissement des cendres volantes en As, Cd, Pb et Sb mais à réduction du contenu en Cr.	Wu et al. (2013)

Les études de co-combustion de combustibles dérivés de déchets à des conditions caractéristiques des bouilloires à charbon pulvérisé sont peu nombreuses. Globalement, il semblerait que les



émissions de NO<sub>x</sub> et de SO<sub>2</sub> soient légèrement réduites (réduction maximale mesurée: 17% pour 25<sup>th</sup> de SRF (Wu et al., 2011a)), et ce sans problème majeur d'opération. Toutefois, la co-combustion de WDF semble affecter la composition et le comportement des cendres ainsi que la teneur en chlore des émissions. Ces deux points sont étudiés plus en détails dans les deux sections suivantes.

### 2.2.3 Problématique de scorification et d'encrassement

La déposition des cendres sur les surfaces des PCB est une problématique majeure de la conception et de l'opération des fournaies. On distingue généralement deux phénomènes de déposition (Fernandez-Turiel et al., 2004; Magdziarz and Wilk, 2013; Vuthaluru, 1999):

- la scorification (*slagging*): dépôts liquides fortement visqueux formés dans les sections à haute température des PCB directement exposées à l'irradiation de la flamme.
- l'encrassement (*fouling*): dépôts secs produits dans les sections à plus basse température, généralement dus à la condensation sur les surfaces des tubes de composés volatiles, formant un film adhésif sur lequel adhèrent les cendres.

Ces dépôts de cendres et de cendres fondues (ou scories) réduisent les transferts de chaleur et causent des problèmes de corrosion qui réduisent la durée de vie des équipements. La co-combustion imprudente de combustibles alternatifs peut dès lors mener à la réduction de la fiabilité et de la disponibilité des bouilloires ainsi qu'à la fermeture inopinée de la centrale (Kupka et al., 2008). Ces problèmes liés au comportement des cendres sont donc vitaux pour les opérateurs de centrale thermique.

La scorification et l'encrassement au sein des fournaies à charbon sont des phénomènes très complexes, qui dépendent de la composition chimique et minéralogique des cendres ainsi que des conditions au sein de la fournaie (température, vitesse de gaz, atmosphère oxydante ou réductrice, etc.). De manière générale, la création de dépôts de cendres nécessite l'adhésion des cendres volantes sur les différentes surfaces de la bouilloire. Les cendres adhéreront sur la surface si cette dernière est enduite d'une couche partiellement fondue. Cette couche peut soit être composée de cendres préalablement vaporisées qui condensent sur la surface (Moradian et al., 2015), soit être due à la fusion des matériaux composant la surface elle-même suite à une température trop élevée. Alors qu'environ 0.5 à 4% des composés inorganiques du charbon sont

vaporisés durant la combustion, il a été mesuré qu'à 1200°C de 30 à 75% des composés inorganiques de la paille sont vaporisés (Andersen et al., 2000).

Une fois que les cendres se sont déposées sur la surface fondue, des phénomènes tels que le frittage et la fusion peuvent donner lieu à des dépôts plus forts, plus tenaces, et donc plus problématiques; phénomènes accélérés en présence de sels alcalins (Hansen et al., 1998). Ainsi, plus la température de fusion des cendres est élevée mieux c'est, de façon à ce que, même sur les surfaces très chaudes des bouilloires, les dépôts ne soient pas fondus mais lâches et faciles à nettoyer à l'aide de souffleurs de suies (Pronobis, 2006). Le point de fusion de différents cristaux et eutectiques typiquement présents au sein des PCB est donné en exemple dans le Tableau 2-8.

Tableau 2-8: Points de fusion de différents cristaux et eutectiques potentiellement présents dans les cendres (Pronobis, 2005; Yang et al., 2012).

Composé	$K_2S_2O_7$	$Na_2S_2O_7$	$Na_3K_3Fe_2(SO_4)_6$	$Na_2SO_4 - NaCl$	$Na_2S-FeS$	$CaSO_4 - CaS$	$Na_2SO_4$	$K_2O, Al_2O_3, 6SiO_2$	$CaSO_4$	$2CaO, Al_2O_3, 3.2SiO_2$	$SiO_2$
T fusion (°C)	325	401	552	625	640	850	884	1150	1450	1593	1700

Globalement on retient que plus le contenu en métaux alcalins est élevé, et plus particulièrement en sodium et en potassium, plus basse est la température de fusion des cendres, et plus accrus sont l'encrassement et la scorification (Vuthaluru, 1999; Yang et al., 2012). La fraction biogène des combustibles dérivés des déchets pouvant contenir un haut taux de composés alcalins, leur co-combustion mène généralement à l'aggravation de la scorification et de l'encrassement. Le sodium étant un des composés alcalins majeurs formant sels et eutectiques à faible température de fusion, l'injection de sorbant à base de sodium aggrave de ce fait fortement les problèmes de déposition des cendres.

En plus de l'étendue de la déposition, une caractéristique critique est leur corrosivité. En effet, si un des combustibles présente une forte teneur en chlore, on observe généralement une augmentation des dépôts sur les surchauffeurs, dépôts pouvant être fortement corrosifs, détériorant le transfert de chaleur. Néanmoins, en présence de  $SO_2$ , les dépôts peuvent être enrichis en soufre selon un mécanisme de sulfatation des chlorures alcalins, menant à la diminution de leur contenu en chlore (Andersen et al., 2000; Moradian et al., 2015; Tillman et al.,

2009). Cet enrichissement en soufre rend alors les dépôts non corrosifs (Pronobis, 2006). La concentration en oxygène dans les fumées de combustion a également un impact majeur sur la corrosion. En effet, dans un environnement oxydant, la couche d'oxydes métalliques endommagée peut être reconstruite, servant de protection anticorrosion (Baxter, 2005). Dès lors, la présence d'atmosphère réductrice aux alentours des surchauffeurs, ce qui peut arriver avec la mise en place de mesures de réduction des émissions de NO<sub>x</sub>, augmente fortement le risque de corrosion. Il est aussi possible qu'à proximité des tubes encrassés l'environnement soit réducteur, même si le gaz présente, lui, un excès d'oxygène. Ceci peut avoir lieu lorsque les dépôts fondus empêchent l'oxygène d'atteindre la surface métallique des tubes (Pronobis, 2006).

Une évaluation expérimentale de la déposition des cendres lors de la co-combustion de ReEF™ dans les conditions typiques des PCB est donc nécessaire afin d'évaluer leur potentiel en termes de scorification et d'encrassement.

## **2.2.4 Effet du chlore**

Durant la combustion de WDF, leur contenu en chlore, généralement dû à la présence de PVC au sein des déchets, réagit et est émis au sein de la fournaise principalement sous la forme de vapeur d'acide chlorhydrique et de chlorures (Baskakov, 2014). A des températures supérieures à 400°C, ces chlorures sont vaporisés et peuvent se déposer sur les surfaces de la fournaise et causer leur corrosion, phénomènes critiques pour l'opération des PCB.

### **2.2.4.1 Corrosion à haute température**

La corrosion à haute température dans les PCB est définie comme l'attaque chimique des surfaces des surchauffeurs. Dans les unités de combustion, la corrosion a lieu principalement lorsque les surfaces métalliques sont en contact avec des sels fondus. Lors de la combustion de 100% de charbon, le composé responsable de la corrosion à haute température est typiquement du  $(\text{Na},\text{K})_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ , qui peut former un mélange eutectique à faible température de fusion. Le potassium, l'azote et le soufre proviennent du charbon alors que le métal des surchauffeurs fournit le fer (Hansen et al., 1998). Toutefois, en présence de chlore, d'autres mécanismes de corrosion deviennent dominants.

Les dépôts de cendres contenant du chlore accélèrent la corrosion par plusieurs mécanismes. Premièrement, les chlorures diminuent la température de ramollissement (ST ou *softening*

*temperature*) des dépôts qui, une fois fondus, peuvent endommager la couche d'oxydes protecteurs des surfaces métalliques. Ainsi, dès que la température des dépôts dépasse la ST, la vitesse de corrosion augmente significativement (Skrifvars et al., 1998). Deuxièmement, la pression partielle en chlore peut être significative sous les dépôts contenant des chlorures, même à température inférieure à ST, et le chlore est alors capable d'attaquer la surface métallique par corrosion en phase gazeuse. L'origine du chlore en phase gazeuse est majoritairement attribuée à la sulfuration des chlorures alcalins dans les dépôts par le SO<sub>2</sub> gazeux ainsi qu'à la réaction des chlorures alcalins avec les oxydes métalliques (Uusitalo et al., 2004). Toutefois, comme mentionné précédemment, d'autres études soutiennent que la sulfuration des chlorures alcalins permettrait de réduire la corrosion due aux dépôts (Duong et al., 2009; Moradian et al., 2015; Tillman et al., 2009); la corrosion des surfaces par les sulfates alcalins pouvant, quant à elle, être gérée en maintenant une température de surface basse et en utilisant les souffleurs de suie de manière adéquate (Robinson et al., 1998).

Un des développements récents dans le domaine de la protection envers la corrosion est l'enduction d'une couche dense de céramique de porosité inférieure à 1% autour des tuyaux, cette couche évitant le contact entre les espèces chlorées et le métal (Baskakov, 2014). L'épaisseur de ces couches est généralement de l'ordre de 75 à 90 µm.

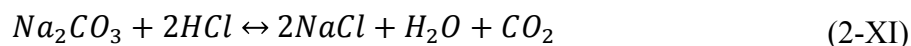
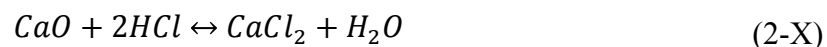
#### **2.2.4.2 Chlorure d'hydrogène (HCl)**

Même si dans les régions à haute température le chlore peut se trouver sous la forme de chlorure alcalin, à plus faible température, et donc en sortie des bouilloires, la majorité du chlore se retrouve dans les gaz de combustion sous la forme HCl (Pavlish et al., 2003). Andersen et al. (2000), par exemple, ont observé que 98%<sub>m</sub>. du chlore se retrouve sous la forme HCl lors de la co-combustion de 20%<sub>th</sub> de paille contenant 0,55%<sub>m</sub>. de chlore. Les problèmes majeurs liés à la présence de HCl consistent en l'oxydation active des conduites à haute température (ce type de corrosion est cependant moins agressif que celle due aux chlorures alcalins fondus) et que l'attaque des joints et des installations en aval de la bouilloire où les conditions de températures et de concentration permettent la formation d'acide chlorhydrique liquide (Tillman et al., 2009).

Néanmoins, la présence de HCl permettrait d'oxyder le mercure et dès lors de faciliter sa capture et son contrôle. En effet, il semblerait que le pourcentage de mercure qui quitte la fournaise sous forme élémentaire décroît drastiquement d'environ 85% à 10% pour des charbons dont le contenu

en chlore est supérieur à 150-200ppm en base sèche, facilitant la capture du mercure au sein des dispositifs de contrôle des particules (Pavlish et al., 2003).

Finalement, HCl peut également réagir avec les sorbants à base de calcium et à base de sodium (Liu et al., 2001; Tillman et al., 2009):



d'où l'importance de prendre en compte le contenu en chlore du WDF dans l'évaluation du stoïc.

### 2.2.4.3 Formation de dioxines et de furanes

Une autre préoccupation en ce qui concerne la présence de chlore est la formation et le contrôle des dioxines et des furanes polychlorés (PCDD, PCDF). Les PCDD et PCDF sont des composés chimiquement stables, formés à des températures de l'ordre de 250-400°C. Présents lors de la combustion de déchets municipaux au sein d'incinérateurs, ils n'ont cependant pas été détectés lors de la co-combustion de charbon et de SRF (Ragunathan and Gullett, 1996). Ceci peut être expliqué par une des différences majeures entre les centrales au charbon et les incinérateurs de déchets, qu'est le niveau plus élevé de soufre. Le ratio typique de S/Cl dans les incinérateurs est de l'ordre de 0.2 soit un ordre de grandeur de moins que ce qui est trouvé lors de la combustion du charbon. Comme l'agent de chloration majeur dans la formation de PCDD et PCDF est Cl<sub>2</sub>, HCl étant relativement inefficace, et que Cl<sub>2</sub> est abattu par réactions homogènes avec SO<sub>2</sub>, les PCDD et PCDF ne sont pas problématiques au sein des PCB (Ragunathan and Gullett, 1996; Wei et al., 2009).

Afin d'assurer le bon fonctionnement des PCB et des équipements placés en aval de celles-ci lors de la co-combustion de charbon et de WDF, il est donc fort important de surveiller, en plus des niveaux de CO, de SO<sub>2</sub> et de NO<sub>x</sub> émis ainsi que le comportement des cendres au sein de la fournaise, la concentration en chlore des gaz de combustion, ainsi que le comportement du chlore au sein de la fournaise même.

## 2.3 En bref

Le charbon, de par son origine et son processus de formation, contient intrinsèquement du soufre et de l'azote qui sont émis sous forme d'oxydes lors de sa combustion, sources de pluies acides et de smog photochimique. De nombreuses technologies de réduction des émissions polluantes se basent sur l'installation de systèmes de capture propres à chaque polluant, chacun utilisant un sorbant capable de capter le polluant visé sous forme solide ou aqueuse. Ces technologies néanmoins sont fort coûteuses à implémenter et nécessitent un espace supplémentaire important, ce qui n'est pas viable pour la majorité des centrales thermiques au charbon installées au États-Unis, qui sont trop vieilles pour que de telles installations soient rentables. Pour ces dernières, les solutions de mitigation des émissions au sein des bouilloires à charbon elles-mêmes sont plus prometteuses. Ces dernières consistent en la mise en place d'une combustion étagée pour la réduction des émissions de NO<sub>x</sub>, et en l'injection de sorbant alcalin au sein de la fournaise pour la réduction des émissions de SO<sub>2</sub>. Une autre alternative est la substitution d'une part du charbon par des combustibles dérivés des déchets, ces derniers ayant un faible coût, un important pouvoir calorifique (14-16MJ/kg) et une faible teneur en soufre. La connaissance des caractéristiques physiques et chimiques ainsi que du comportement thermique des WDF est toutefois indispensable afin d'éviter les impacts négatifs qu'une co-combustion mal paramétrée pourrait avoir sur les performances des centrales électriques (combustion incomplète et donc hauts niveaux de CO, problèmes accrus de déposition de cendres fondues, corrosion par HCl, etc.). Une étude préliminaire à l'échelle du laboratoire avant toute application à échelle industrielle est dès lors primordiale pour déterminer si le combustible est adapté ou non à une utilisation à grande échelle. C'est dans ce cadre que s'insère ce travail, qui étudie le potentiel de la co-combustion de ReEngineered Feedstock™ pour améliorer les performances environnementales des centrales électriques à charbon pulvérisé.

## CHAPITRE 3     ARTICLE 1: THERMAL BEHAVIOR OF AN ENGINEERED FUEL AND ITS CONSTITUENTS FOR A LARGE RANGE OF HEATING RATES WITH EMPHASIS ON HEAT TRANSFER LIMITATIONS

*Odile Géraldine Vekemans, Jean-Philippe Laviolette, Jamal Chaouki\**

*Chemical Engineering Department, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, succ. Centre-Ville, Montréal, QC, Canada H3C 3A7*

\*Corresponding Author (jamal.chaouki@polymtl.ca, Tel: +1 (514) 340 4711 ext. 4034)

Article publié dans la revue scientifique *Thermochimica Acta* (2015), Volume 601, p54-62

### **Abstract**

Engineered fuels (EF) manufactured from waste can be an advantageous substitute for coal or other fossil fuel in (co-)combustion, gasification or pyrolysis processes. Unfortunately, because of their heterogeneity, the thermal behavior of such fuels can often be complex, limiting their application. In the present study, the pyrolysis of a heterogeneous commercial EF composed of fibers and plastics was investigated using a TGA apparatus over a large range of heating rates (from 5 to 400°C/min). At a heating rate of 5°C/min, the EF devolatilization curve was simply a proportional sum of the devolatilization curves of its individual components. When the heating rate was increased up to 100°C/min, however, a shift in the devolatilization TG curve of the fibers, plastics and EF to higher temperatures was observed as a consequence of heat transfer limitations within samples. Furthermore, differences between the proportional sum of the devolatilization curves of the individual components of the EF and its experimental curve were observed, and increased with increasing heating rates up to 400°C/min. A model was developed to correct for heat transfer limitations by considering thermal phenomena such as heat transfer limitations between the TGA and the sample, change in sample heat capacity and effect of endothermic reactions on sample temperature. This model predicted the shift of EF devolatilization towards higher temperature with increasing heating rates, which suggests that no significant chemical effects occurred between the EF components.

**Key words:** Engineered fuel; Refuse derived fuel; wastes; TGA; devolatilization; heat transfer

## Nomenclature

$\alpha$	Relative sample mass or % of initial sample mass (wt%, d.b.)
$\alpha_{\infty}$	Final relative sample mass (wt%, d.b.)
$C_p$	Heat capacity (J/kg°C)
$\varepsilon$	Porosity (–)
$e$	Thickness (m)
$F$	Carrier gas flow (kg/s)
$H_{vol}$	Heat of devolatilization (J/kg)
$k$	Thermal conductivity (W/mK)
$m$	Sample mass (mg)
$m_0$	Initial sample mass (mg)
$S$	Sample holder bottom surface (m <sup>2</sup> )
$t$	Time (min)
$T$	Temperature (°C)
$T_{end}$	Devolatilization ending temperature (°C)
$T_F$	Furnace temperature (°C)
$T_{in}$	Inlet gas temperature (°C)
$T_{out}$	Outlet gas temperature (°C)
$T_{Pmax}$	Degradation peak maximum temperature (°C)
$T_{start}$	Devolatilization starting temperature (°C)
$T_S$	Sample temperature (°C)
$U$	Global heat transfer coefficient (W/m <sup>2</sup> K)
$x_{c,i}$	Instantaneous mass fraction of char in the fiber at time $t_i$ (–)
$x_j$	Initial mass fraction of constituent $j$ in the EF (–)
$x_{j,i}$	Instantaneous mass fraction of constituent $j$ in the EF at time $t_i$ (–)

Sub-/Superscripts:

$N_2$	Nitrogen	$j$	EF constituent (Fiber, Hard Plastic or Soft Plastic)
$c$	Char	$pf$	Pure Fiber
$f$	Fiber		
$i$	At time $t_i$		



### 3.1 Introduction

The global energy market is expected to depend on fossil fuels for the foreseeable future, even though the combustion of fossil fuels is the main source of air pollutant emissions such as NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, mercury, CO<sub>2</sub>, etc. (Alvarez-Ayuso et al., 2006). New and increasingly stringent regulations have thus emerged, which incentivize the development of new technologies to reduce pollutant emissions of fossil fuel power plants. One such technology is waste-derived fuel, which has the potential to become a cleaner complement to fossil fuels through co-combustion. Waste-derived fuels also address another environmental problem: solid waste accumulation. The world's annual municipal solid waste (MSW) production reached more than 1.3 billion tons in 2012 and the annual production is projected to double by 2025 due to growing prosperity and urbanization (Worldwatch Institute, 2012).

Waste-derived fuels are produced from MSW through a manufacturing process, which involves the removal of non-combustibles such as glass and metals. The remaining combustible fraction is used to process the waste-derived fuel and includes renewable biogenic wastes (paper, cardboard, textiles or wood) (Spliethoff and Hein, 1998), and mixed plastics such as low and high density polyethylene (LDPE, HDPE), polypropylene (PP), polystyrene (PS) and polyvinylchloride (PVC), in the form of foils or hard plastic pieces (Hilber et al., 2007). While these materials may be recyclable in theory, it is often financially unfeasible such that these materials are sent to landfill (Dunnu et al., 2010). Waste-derived fuels are classified either as refuse-derived fuels (referred to as RDFs) or engineered fuels (EFs), depending on their manufacturing process. Unlike RDFs, EF manufacturing involves the separation of the individual waste components (biogenic and plastic fractions) to allow a better control of fuel composition, fuel particle size and contaminants content (chlorine in PVC, for example) such that EF are considered higher quality fuels compared to RDF. The control of EF characteristics (composition, particle size, etc) is key to the optimization of co-feeding applications in existing and new thermal processes (combustion, gasification and pyrolysis). EF physical characteristics and chemical composition (ash content, calorific value, etc) can be controlled directly through the EF composition, while the control of the EF reaction profile is more complex as it requires the characterization of its reaction kinetics. Considering that EF characteristics can be specific to each reactor, a robust characterization of its reaction kinetics requires the characterization of the EFs individual

components' kinetics as well as the interactions between the components' (chemical or physical interactions).

Devolatilization is the first step for any thermal process, especially for RDF and EF which generally have high volatile content (Cozzani et al., 1995). Because of their heterogeneity, RDF and EF devolatilizations are complex. By mean of simplification, it is common to approximate their devolatilization as the linear combination of the devolatilization of each of their components multiplied by their mass fraction. This approximation, referred to as the linear combination (LC) model, is made under the assumption that no interactions between the components occur during pyrolysis. In the scientific literature, numerous studies on the degradation of mixtures of cellulosic material (paper, wood, sawdust, cardboard, etc.) and plastics (HDPE, LDPE, PS and/or PP) at low heating rate ( $\leq 100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) have shown that the devolatilization process of the mixtures seems to result from the independent thermal degradation of its individual constituents (e.g. Grieco and Baldi (2012); Kim et al. (2010)). However, it has been reported in many scientific article that the LC model cannot satisfactorily predict the degradation of the mixtures (e.g. Dong et al. (2007); Mani et al. (2010); Sharypov et al. (2002); Zheng et al. (2009)).

When deviations from the LC model are observed, one of the explanations suggested by authors is the presence of chemical interactions. A summary of studies identifying chemical interactions is given in Table 3-1. Chemical interactions, as the reason for discrepancies between the LC model and the experimental curves, are difficult to model, and no clear proof of changes in the samples have been measured to support these hypotheses. However, interactions among the volatiles may happened, impacting the product distribution, as described by Dong et al. (2007), Marin et al. (2002) and Sharypov et al. (2002), but having no effect on the devolatilization rate.

Tableau 3-1: Summary of studies citing chemical interactions as the explanation for deviation of the experimental results from the linear combination model.

Author	Material + HR	Observation	Explanation given	Proof
Sorum et al. (2001)	50% Waste paper + 50%HDPE/LDPE/PP/PS/PVC 10°C/min	Shift towards lower temperature only for PVC + paper	Catalytic presence of PVC (acid hydrolysis type of reaction reducing the stability of the cellulosic material)	None
Grammelis et al. (2009)	TetraPack (78%Cardboard + 21%LDPE) RDF (88%Paper + 4%LDPE+ 8%PVC) 20°C/min	Shift towards lower temperature of the plastic peak of Tetra Pack and of the hole RDF curve	Low extent interactions between the ash contained in the paper fraction and the plastic For RDF: catalytic presence of PVC	None
Jakab et al. (2001)	50% PS/PE+ 50% Cellulose/Wood/ Lignin 10°C/min	Shift towards higher temperature of the plastic peak in all cases + changes in the product distribution	Propensity of char to promote the hydrogenation of the unsaturated products, increasing there thermal stability	Theoretical model not verified experimentally
Aboulkas et al. (2009)	50% Olive residue + 50%HDPE/LDPE/PP/PS 2, 10, 20, 50°C/min	Shift towards higher temperature of plastic peak	Influence of the products formed during the cellulosic material degradation on the plastic degradation	None

Another explanation given by authors to account for the deviations from the LC model are heat transfer limitations, or more generally thermal effects. Zheng et al. (2009), for example, studied the devolatilization of waste paper mixed with PE in a TG apparatus specially designed to heat the samples at up to 850°C/min. They observed that, at high heating rate (>100°C/min), the presence of PE weakened the reaction intensity of both the paper and the plastic fraction, observed as a shift towards high temperature compared to the LC model, and attributed it to thermal effects. They suggested that the endothermicity of the PE pyrolysis might lead to a lower local temperature of the mixture sample and to a corresponding lower weight loss kinetic. Furthermore, several authors described a shift toward high temperature of the devolatilization curves of given materials with an increase in heating rate from 40 to 160°C/min (Raman et al., 1981), from 5 to 100°C/min (Garcia et al., 1995; Williams and Besler, 1996) but even from 5 to 20°C/min (Aboulkas et al., 2009; Mani et al., 2010). These authors suggested two phenomena to account for this shift toward higher temperature: limitation in heat transfer from the furnace to the sample, leading to a lag between the furnace nominal temperature and the actual sample

temperature at high heating rate, and influence of the heating rate on the decomposition rate, also called the Kissinger effect (Blaine and Kissinger, 2012; Kissinger, 1956). However, none of these studies proposed a model to quantify the limitations of the heat transfer in TG apparatus, and therefore verify if the order of magnitude of thermal effects in TGA could explain the shifts toward high temperature.

In the present study, pyrolysis of fiber, plastic and commercial EF samples are performed in a TG apparatus under various heating rates. The effects of EF composition and heating rate on the EF devolatilization behavior are measured. Furthermore, a model based on heat transfer limitations is presented to account for the discrepancies between the EF and its constituents' volatilization behavior across the range of experimental conditions tested. The experimental data is compared to the modelling results to determine if heat transfer limitations can explain the observed effects of the devolatilization profiles.

## **3.2 Experimental**

### **3.2.1 Single Components**

The engineered fuel used in the present study is produced from municipal solid wastes processed and sorted into fibers (paper, cardboard, wood and some textiles), hard plastics (HDPE, PS, PVC) and soft plastics (LDPE and LDPP). It should be noted that in this document 'hard plastics' and 'soft plastics' always refer to this classification. Samples of each of these fractions were obtained from the Chittenden Solid Waste District (Chittenden County, Vermont, US) in the form of shredded materials with average sizes of 2 mm, 3 mm and 5 mm for the hard plastic, the soft plastic and the fibers, respectively. Table 3-2 shows the characteristics of the individual components: results of proximate and ultimate analysis as well as other relevant properties.

Tableau 3-2: Characterization of the waste fibers, hard plastics and soft plastics.

	Fiber	Hard Plastic	Soft Plastic
<b><i>Proximate analysis (±5%)</i></b>			
Moisture, wt%	4.9	0.2	0.2
Volatile mater, wt%	75.0	95.9	93.8
Fixed carbon, wt%	7.7	2.0	0.1
Ash, wt%	12.4	1.9	5.9
<b><i>Ultimate Analysis (±0.01%)</i></b>			
Carbon, wt%	40.17	79.79	70.32
Hydrogen, wt%	5.45	12.00	11.45
Nitrogen, wt%	0.98	1.06	1.12
Oxygen, wt%	42.02	2.66	14.50
<b><i>Neutron Activation Analysis (±5%)</i></b>			
Ca, wt%	2.12	1.17	1.40
Na, wt%	0.46	0.12	0.07
Cl, wt%	0.44	5.41	0.06
<b><i>Calorific value (±5%)</i></b>			
HHV, MJ/kg	14.1	34.2	39.6
<b><i>Density</i></b>			
$\rho_{true}$ , g/cm <sup>3</sup> (±1%)	0.587	1.120	0.990
$\rho_{bulk}$ , g/cm <sup>3</sup> (±5%)	0.072	0.37	0.059

### 3.2.2 Engineered Fuel

The engineered fuel used in this work was provided by the company Accordant Energy LLC<sup>®</sup>, (Rutland, Vermont, US). The fibers and plastics used to produce the fuel were processed to ensure uniform size and weight and to increase energy density. The EF provided had an average particle size of 3 mm and was composed, in average, of 80% fiber, 10% soft plastic and 10% hard plastic. It was produced for co-combustion with pulverized coal in conventional boilers.

### 3.2.3 Thermogravimetric Analysis

The thermal behavior of the EF and its components were studied with a Q5000 apparatus from TA Instruments (New Castle, Delaware, US). During each TG experiments, the samples were placed in a platinum pan and held under a nitrogen flow of 20 mL/min. Due to the variation in density and size of the materials, the initial mass sample differed from one component to another, varying between 5 mg and 15 mg for the fibers, 15 mg and 30 mg for the hard plastics, 2 mg and 10 mg for the soft plastics and 20 mg and 35 mg for the EF. Blank tests were also performed to

ensure accurate measurement (error was less than 0.02 mg and  $10^{-2}\text{wt\%/}^{\circ}\text{C}$ ). At least two repetitions were performed for each experiment, showing reproducibility to within  $5^{\circ}\text{C}$ . The results presented hereafter are the average for a set of repetitions.

During experiments, the TGA heating profile consisted of first heating to  $150^{\circ}\text{C}$  with a heating rate of  $50^{\circ}\text{C/min}$ , where it was remained for 15 minutes to remove all moisture. Then, the sample was heated to  $900^{\circ}\text{C}$  at a specific heating rate (5, 20, 30, 50, 80, 100, 150, 200, 300 or  $400^{\circ}\text{C/min}$ ). Finally, the temperature was maintained at  $900^{\circ}\text{C}$  for 15 minutes to make sure no further mass reduction occurred.

The temperature used to control the TGA was measured from a thermocouple mounted on a platinum disk under the pan. The TGA reference temperature was therefore the temperature of the platinum disk in the TGA furnace, referred to as the furnace temperature (represented symbolically as  $T_F$ ), rather than the true sample temperature. An evaluation of the difference between those two temperatures is presented in the next section.

The TGA results are presented in the form of normalized or relative mass on a dry basis (wt%, d.b.), defined as the ratio of the mass sample at a given time  $t$  over the initial mass evaluated at  $150^{\circ}\text{C}$ . This temperature was chosen to avoid any effect of the variable moisture content of the materials on the parameters evaluation.

For each set of experimental conditions, the following parameters were evaluated:

- the temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) at which the devolatilization started ( $T_{\text{start}}$ ) and ended ( $T_{\text{end}}$ ), defined as the first and the last temperature at which the rate of weight loss with respect to temperature is significant, i.e.:  $-\text{d}\alpha/\text{d}T_{\text{max}} > 2 \times 10^{-2} \text{ wt\%/}^{\circ}\text{C}$  ;
- the duration (in minutes) of the devolatilization, defined as the difference between the first and the last time at which rate of weight loss is significant;
- the char yield (wt%, d.b.), defined as the ratio of final to initial mass on a dry basis;
- the derivative thermogravimetric peaks:
  - the maximum weight loss ( $-\text{d}\alpha/\text{d}T_{\text{max}}$  with units of  $\text{wt\%/}^{\circ}\text{C}$ );
  - the maximum weight loss temperature ( $T_{\text{max}}$  with units of  $^{\circ}\text{C}$ ).

The error reported for each parameter was evaluated as the highest relative error calculated among the data for the given parameter and the given material.

### 3.3 Heat Transfer Model

#### 3.3.1 Evaluation of the sample temperature

As previously mentioned, the temperature reported by the TGA apparatus is measured on a platinum disk, under the sample holder. The temperature measured by the TGA apparatus is therefore different from the temperature of the sample. To evaluate the sample temperature, a heat transfer model is proposed. A representation of the TGA system considered for the model is shown in Figure 3-1.

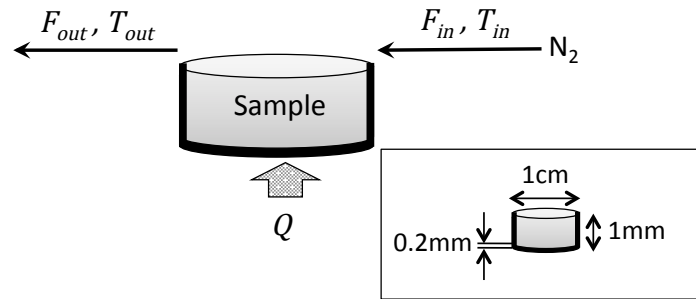


Figure 3-1: System considered for the heat transfer model.

During the experiments, heat is provided to the sample holder by the infrared furnace, which then heats the sample via conduction. The inlet flow of nitrogen ( $F_{in}$ ) also provides heat to the sample. On the other hand, heat exits the system via the hot exhaust gas flow ( $F_{out}$ ) and is consumed via the endothermic pyrolysis reactions (sample devolatilization). The temperature of the platinum disk ( $T_F$ ) measured by the TGA is assumed to be equal to the temperature of the sample holder, which is also in platinum. The sample is considered to have a uniform temperature ( $T_S$ ) because of its small size. Therefore, considering that the samples are dry, that the volume of gas emitted by the devolatilization is negligible compared to the nitrogen inlet flow and that the variations of the thermo-physical properties of the materials with temperature are also negligible, the following heat balance can be written:

$$F C_{p_{N_2}} (T_{in} - T_{out}) + U S (T_F - T_S) = m C_p \frac{dT_S}{dt} - H_{vol} \frac{dm}{dt} \quad (3-1)$$

In Equation (3-1),  $F$  is the mass flow of nitrogen (kg/s),  $C_{pN_2}$  is the heat capacity of nitrogen (J/kg·K),  $T_{in}$  and  $T_{out}$  are the inlet and outlet gas temperature (°C),  $S$  the surface of the bottom of the sample holder ( $7.85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ ),  $T_F$  the furnace temperature (°C),  $T_S$  the sample temperature (°C),  $m$  the sample mass (kg),  $C_p$  the sample heat capacity (J/kg·K),  $t$  the time (s),  $H_{vol}$  the heat of devolatilization (J/kg) and  $U$  the global heat transfer coefficient ( $\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$ ). The global heat transfer coefficient ( $U$ ) is used to estimate the conductive heat flow through the sample holder and the sample itself and it is approximated at equilibrium by the following term (Bird et al., 2007):

$$U = \frac{1}{\frac{e_{pan}}{k_{pan}} + \frac{e_{sample}}{k_{sample}}} \quad (3-2)$$

In Equation (3-2),  $e_{pan}$  is the thickness of the pan ( $2 \times 10^{-4} \text{ m}$ ),  $k_{pan}$  is the thermal conductivity of the pan (72 W/mK),  $e_{sample}$  is the sample thickness ( $1 \times 10^{-3} \text{ m}$ ) and  $k_{sample}$  is the thermal conductivity of the sample. Because of the porosity of the sample,  $k_{sample}$  can be expressed as (Woodside and Messmer, 1961):

$$k_{sample} = (1 - \varepsilon)k_j + \varepsilon k_{N_2} \quad (3-3)$$

with  $\varepsilon$  the porosity of the sample (0.5 for all samples),  $k_j$  the material thermal conductivity itself and  $k_{N_2}$  the nitrogen thermal conductivity (0.024 W/m·K).

The thermal parameters of the different materials are given in Table 3-3. Note that the thermal conductivity of biomass char is less than half the one of fiber and therefore may change the thermal behavior of the sample during the devolatilization. Knowing the final char yield of the fiber samples, the instantaneous fraction of char in the fiber samples at time  $i$  ( $x_{c,i}$ ) can be expressed as:

$$x_{c,i} = \frac{100 - \alpha_{f,i}}{\alpha_{f,i}} \times \frac{\alpha_{f,\infty}}{100 - \alpha_{f,\infty}} \quad (3-4)$$

where  $\alpha_{f,i}$  is the relative fiber mass (wt%, d.b.) at time  $i$  and  $\alpha_{f,\infty}$  the final relative mass of the fiber sample (wt%, d.b.). The fiber thermal conductivity ( $k_f$ ) varies then with time according to:

$$k_f(t) = (1 - x_{c,i})k_{pf} + x_{c,i} k_c \quad (3-5)$$



where  $k_{pf}$  is the pure fiber conductivity (0.25 W/m·K) and  $k_c$  is the char conductivity (0.095 W/m·K).

Tableau 3-3: Heat transfer parameters.

	Fiber		Hard Plastic		Soft Plastic	
$C_p$ (J/kg·K)	1.4x10 <sup>3</sup>	(Thomas, 2013)	2.30x10 <sup>3</sup>	(Gaur and Wunderlich, 1982)	2.85x10 <sup>3</sup>	(Agraniotis et al., 2010)
$H_{vol}$ (J/kg)	210,000	(Bharadwaj et al., 2004)	300,000	(Bockhorn et al., 1999b)	469,000	(Agraniotis et al., 2010)
$k_j$ (W/m·K)	0.25	(Bharadwaj et al., 2004)	0.4	(Bockhorn et al., 1999a)	0.22	(Agraniotis et al., 2010)
	0.095	(Gupta et al., 2003)				

The model resolution procedure is summarized in Figure 3-2.

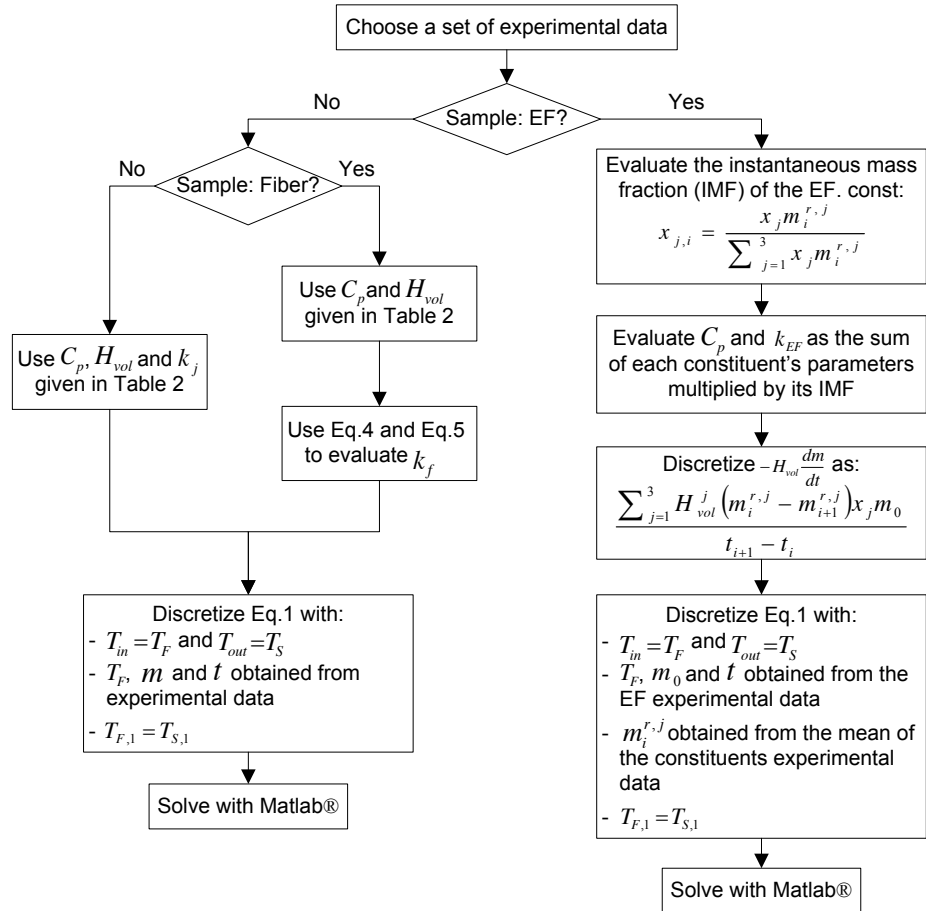


Figure 3-2: Heat transfer model resolution procedure.

Regarding the thermal parameters of the EF, one should note that they are defined according to an instantaneous mass fractions ( $x_{j,i}$ ). Indeed, while fibers initially form the bulk of the EF, they soon devolatilize. Once this occurs, the plastics instantaneous mass fraction increases. However the char from fibers ultimately exceeds plastic char, meaning the fibers will end up having a higher mass fraction as char. This instantaneous mass fraction takes therefore into account changes of the mass fractions of the EF constituents due to their degradation. Furthermore, due to the small size of the sample and the inhomogeneity of the EF, the initial mass fractions of its constituents,  $x_j$ , may vary from one sample to another.

### **3.3.2 EF devolatilization's prediction based on the heat transfer model**

In the linear combination model, one of the underlying hypotheses is that, for a same furnace temperature history, all the samples degradations at time  $t$  happen at the same temperature, no matter the sample type or size. However, due to different thermal parameters and reaction kinetics, different materials can be at different sample temperature for the same furnace temperature. Therefore, we suggest that the EF prediction is made, not based on the furnace temperature, as it is in the LC model, but based on the sample temperature of both the constituents and the EF for every given temperature history. More precisely, in order to predict the EF degradation curve, once the sample temperatures of all the samples have been evaluated, the weight loss of each constituent corresponding to each given EF sample temperature are multiplied by their respective mass fractions and then summed. This method could be extended to industrial furnaces where the EF fuel temperature can also be evaluated with a heat balance, and this temperature can be used to evaluate the degradation kinetic of the EF constituents.

## **3.4 Results and Discussion**

### **3.4.1 Devolatilization Analysis**

The TG curves of all materials (fibers, hard plastic, soft plastic and EF) are shown in Figure 3-3 and the parameters defining their devolatilization are given in Table 3-4 for 10 different heating rates ranging from 5°C/min to 400°C/min.

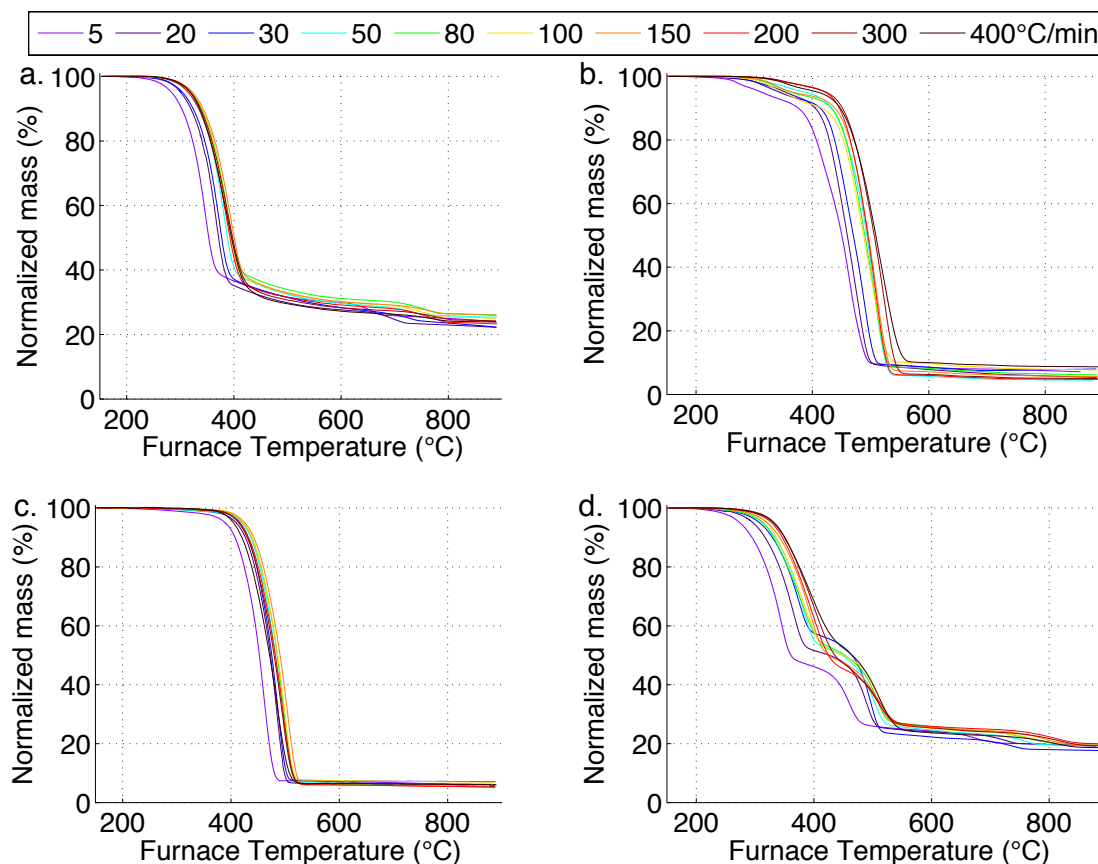


Figure 3-3: TG curves of a. fiber, b. hard plastic, c. soft plastic and d. EF samples in N<sub>2</sub> for HR of 5, 20, 30, 50, 80, 100, 150, 200, 300 and 400°C/min.

### 3.4.1.1 TGA of EF constituents

Degradation of fiber, hard plastic and soft plastic samples were initiated at furnace temperatures of about 250°C-275°C, 400°C and 400°C-530°C, respectively. The plastic samples exhibited a higher thermal stability than the fibers.

The fibers presented two distinct degradation steps, indicating two different devolatilization processes, while the plastics presented a single degradation step. The first fiber degradation step (referred to as P1) occurred between 300°C and 400°C and was responsible for 80% of its total weight loss, while the second step (P3) occurring between 600°C and 800°C resulted in another 10% loss. Between these two steps, a slow weight loss of approximately 2 wt%/°C was also observed. These observations are consistent with previous studies on fibers and wood pyrolysis up to 600°C (Fritsky et al., 1994; Grammelis et al., 2009; Lin et al., 1999; Sorum et al., 2001; Wu et al., 1997). The first peak has been associated with the combined degradation of cellulose,

hemicellulose and lignin (Cozzani et al., 1997), while the slow and constant weight loss up to 600°C was related to the degradation of lignin alone (Grammelis et al., 2009; Sorum et al., 2001). At temperatures above 600°C, Cozzani et al. (1995) observed a third degradation step that they attributed to the thermal degradation of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ), used as an inorganic filler in paper manufacture.

The devolatilization of the soft plastic samples occurred as a single peak (P2) between 400°C and 530°C, as shown in Figure 3(c). Similarly, the hard plastics degraded in one major step between 400°C and 550°C. Soft plastic degradation occurred more rapidly than the hard plastic one, likely due to the type of plastic composing each of the waste fractions. The soft plastic sample was composed primarily of LDPE and PP, which respectively yield maximum weight loss at 475°C and 450°C when heated at 10°C/min (Sorum et al., 2001) and at 503°C and 495°C when heated at 50°C/min (Aboulkas et al., 2009). In contrast, the hard plastics sample was mainly composed of HDPE and PS, which degrade over a wider temperature range, reaching their maximum degradation at 495°C and 506°C for HDPE and 420°C and 463°C for the PS when heated at 20°C/min (Grammelis et al., 2009) and at 50°C/min (Aboulkas et al., 2009) respectively. However, the weight loss curves of soft plastic and hard plastic presented almost the same trends, indicating that they had a similar pyrolysis behavior due to similar chemical structure (Aboulkas et al., 2009). It should also be noted that another less significant degradation step (up to 12 wt%) was observed in hard plastics at a temperature around 300°C (displayed in Figure 3(b)). This step is characteristic of PVC degradation (Grammelis et al., 2009; Sorum et al., 2001), and was most likely due to PVC content in hard plastic samples.

Table 3-4 lists several parameters that characterize the devolatilization process of the samples: devolatilization starting temperature ( $T_{\text{start}}$ ), devolatilization ending temperature ( $T_{\text{end}}$ ) and devolatilization time as well as maximum temperature ( $T_{\text{P1max}}$ ,  $T_{\text{P2max}}$  and  $T_{\text{P3max}}$ ) and  $-d\alpha/dT_{\text{max}}$  for each of the three peaks. Despite its crowdedness, Table 3-4 is given to allow raw data comparison with future studies. The parameters are reported for several heating rates: it is observed that increasing the heating rate resulted in an increase in all temperatures, indicator of the delay of the devolatilization process to higher furnace temperatures. As the heating rate was increased from 5°C/min to 80°C/min,  $T_{\text{start}}$ ,  $T_{\text{P1max}}$ ,  $T_{\text{P3max}}$  and  $T_{\text{end}}$  of the fibers increased from 226°C to 258°C, 347°C to 389°C, 658°C to 763°C and 679°C to 782°C, respectively. For the hard plastics, increasing the heating rate from 5°C/min to 80°C/min increased  $T_{\text{start}}$ ,  $T_{\text{P2max}}$  and

$T_{\text{end}}$  from 242°C to 293°C, 468°C to 524°C and 497°C to 554°C, respectively.  $T_{\text{start}}$  increased further to 335°C with increasing heating rate (up to 200°C/min), which was likely due to variations in PVC content between hard plastic samples. A similar effect was also observed for the soft plastics: as the heating rate was increased from 5°C/min to 100°C/min,  $T_{\text{start}}$ ,  $T_{\text{P2max}}$  and  $T_{\text{end}}$  increased from 335°C to 385°C, 463°C to 495°C and 485°C to 551°C, respectively. One should note that, even if the main degradation step of the hard plastic started at around the same temperature as the one of soft plastic, due to the early degradation associated with the PVC, the devolatilization  $T_{\text{start}}$  of the hard plastic was evaluated between 240°C and 340°C. For all samples, at higher heating rates, the parameters reached a plateau and remained constant.

As was explained in the above sections, higher heating rates can lead to error in TGA measurements due to heat transfer limitation. This is apparent from Figure 3, in which devolatilization occurs at progressively higher temperatures with increasing heating rate. However, despite possible heat transfer limitations between the TGA and the sample, the rate at which heat was transferred to the sample increased across the entire range of heating rates (5°C/min to 400°C/min) since the devolatilization time decreased continuously as observed in Table 3-4.

Several phenomena seem to explain the behavior of the degradation curves on the whole range of heating rates. At low heating rate, the significant sample residence time at low temperature can be sufficient to meet the criteria for  $T_{\text{start}}$  (defined in section 3.2.5). As the heating rate is increased, though, the sample residence time at low temperature decreases such that the contribution of the low-temperature kinetics to the sample devolatilization decreases:  $T_{\text{start}}$ , and therefore  $T_{\text{P1max}}$ ,  $T_{\text{P2max}}$ ,  $T_{\text{P3max}}$  and  $T_{\text{end}}$ , will tend to increase. But, as the heating rate is increased further (approximately 80°C/min for the fiber and the hard plastic samples and 100°C/min for the soft plastic samples),  $T_{\text{start}}$ ,  $T_{\text{P1max}}$ ,  $T_{\text{P2max}}$ ,  $T_{\text{P3max}}$  and  $T_{\text{end}}$  are no longer affected. This can be explained by the existence of a critical temperature ( $T_{\text{critical}}$ ) above which the devolatilization kinetics are extremely fast compared to the time scales of the heat transfer from the TGA to the sample. Above a specific heating rate, the sample residence time at a temperature below  $T_{\text{critical}}$  became sufficiently low such that the contribution of the low-temperature kinetics ( $T < T_{\text{critical}}$ ) became negligible compared to the overall devolatilization process: increasing the heating rate further no longer affected  $T_{\text{start}}$ ,  $T_{\text{P1max}}$ ,  $T_{\text{P2max}}$ ,  $T_{\text{P3max}}$  and  $T_{\text{end}}$ .

It is also observed that increasing the heating rate across the entire range (5°C/min to 400°C/min) resulted in a widening of the temperature range in which devolatilization of the fibers and the soft plastics occurred. This is observed from the decreasing values of the maximum devolatilization rate ( $-d\alpha/dT_{\max}$ ) of their respective peak (Table 3-4). Increasing the heating rate from 5°C/min to 400°C/min decreased  $-d\alpha/dT_{\max}$  from 1.20 wt%/°C to 0.83 wt%/°C and from 0.077 wt%/°C to 0.030 wt%/°C for the fiber first and last peak, and from 1.93 wt%/°C to 1.33 wt%/°C for the soft plastic peak. As previously discussed, increasing the heating rate decreased the sample residence time at a temperature below  $T_{\text{critical}}$ . This resulted in an increased sample mass available for devolatilization at  $T_{\text{critical}}$ , increased conversion at  $T_{\text{critical}}$  and increased heat consumption by the endothermic devolatilization reactions. The increased heat consumption tended to decrease the sample temperature (increased gap between  $T_F$  and  $T_S$ ) and widened the reaction peak. However, unlike the fiber and the soft plastic samples, the variation in maximum weight loss ( $-d\alpha/dT_{\max}$ ) of the hard plastics did not undergo any clear trend with increasing heating rate: it remained almost constant at an average of  $1.31 \pm 0.20$  wt%/°C. This may be due to the hard plastic samples heterogeneity and varying composition between samples (PVC, HDPE, PS, etc). Hence, the maximum weight loss ( $-d\alpha/dT_{\max}$ ) may be the result of only one specific type of plastic composing the hard plastic sample.

The sample temperature was evaluated according to the model described in section 3.3. For all materials, the difference between  $T_S$  and  $T_F$  increased with increasing heating rate: the maximum difference between  $T_S$  and  $T_F$  increased from 0.3°C to 27.3°C for the fibers, from 0.6°C to 45.0°C for the hard plastics and from 0.4°C to 30.4°C for the soft plastics, as the heating rate was increased from 5°C/min to 400°C/min. Furthermore, the maximum difference between  $T_S$  and  $T_F$  occurred with the maximum weight loss ( $T_{P_{\max}}$ ) for all heating rates and all materials: this suggests that the endothermic devolatilization was a significant source of heat consumption, as previously discussed. This is further supported by the fact that the differences between sample ( $T_S$ ) and furnace temperature ( $T_F$ ) of the  $T_{P_{\max}}$  of the plastic samples were higher compared to the one of the fiber, their heat of devolatilization being higher (300 kJ/kg and 469 kJ/kg for the hard and the soft plastics compared to 210 kJ/kg for the fibers).

Finally, for all materials, no significant change in the char yield was observed with varying heating rates, as the char yield remained constant around 24.2 wt%db for the fibers, around 6.3wt%db for the hard plastics and around 6.0wt%db for the soft plastics.

Tableau 3-4: Characteristic of the devolatilization of the fiber, hard plastic, soft plastic and engineered fuel samples.

HR	°C/min	(*)		5	20	30	50	80	100	150	200	300	400
<b>T<sub>start</sub></b>	°C	F	±3%	226	246	253	258	259	260	263	256	258	259
		HP	±4%	242	273	269	290	293	289	300	335	322	318
		SP	±4%	335	366	374	376	371	385	380	378	370	371
		EF	±3%	203	222	239	240	241	253	250	263	272	268
<b>T<sub>P1max</sub></b>	°C	F	±1%	347	367	373	382	389	388	395	385	388	386
		EF	±3%	344	363	370	382	375	377	393	396	399	394
<b>T<sub>P2max</sub></b>	°C	HP	±3%	468	465	473	504	502	492	512	505	523	524
		SP	±1%	463	483	485	487	481	498	504	496	493	487
		EF	±1%	463	488	494	503	506	513	508	514	508	509
<b>T<sub>P3max</sub></b>	°C	F	±1%	658	698	722	727	763	759	770	779	783	772
		EF	±1%	683	727	736	764	771	784	798	817	818	811
<b>T<sub>end</sub></b>	°C	F	±1%	679	723	744	756	782	777	782	795	800	790
		HP	±3%	497	521	527	530	554	541	544	542	554	563
		SP	±2%	485	513	518	535	551	528	534	530	527	533
		EF	±2%	701	748	761	781	796	804	826	842	852	839
<b>P1 - dα/dT<sub>max</sub></b>	wt%/°C	F	±5%	1.20	1.21	1.16	1.09	0.99	1.02	0.94	0.97	0.87	0.83
		EF	±10%	0.92	0.73	0.61	0.71	0.62	0.62	0.67	0.63	0.56	0.48
<b>P2 - dα/dT<sub>max</sub></b>	wt%/°C	HP	±15%	1.36	1.24	1.22	1.67	1.21	1.21	1.33	1.39	1.34	1.07
		SP	±2%	1.93	1.72	1.61	1.37	1.13	1.59	1.53	1.44	1.40	1.33
		EF	±30%	0.48	0.55	0.63	0.52	0.49	0.50	0.40	0.31	0.33	0.44
<b>P3, - dα/dT<sub>max</sub></b>	wt%/°C	F	±20%	0.077	0.064	0.053	0.051	0.057	0.046	0.037	0.058	0.037	0.030
		EF	±15%	0.069	0.056	0.051	0.061	0.057	0.053	0.059	0.054	0.047	0.042
<b>Devol. time</b>	min	F	±2%	90.70	23.85	16.39	9.98	6.55	5.18	3.47	2.70	1.81	1.33
		HP	±5%	51.15	12.40	8.63	4.81	3.27	2.52	1.62	1.03	0.77	0.62
		SP	±5%	30.20	7.38	4.83	3.19	2.25	1.43	1.03	0.76	0.52	0.40
		EF	±2%	98.56	26.33	17.44	10.82	6.95	5.52	3.85	2.90	1.94	1.43
<b>Char yield</b>	wt%db	F	±10%	23.9	22.2	22.3	25.3	26.1	25.1	25.9	23.2	24.2	23.9
		HP	±20%	7.1	5.3	7.9	4.5	6.1	7.7	5.6	4.7	5.0	8.7
		SP	±20%	5.4	6.1	7.1	6.3	5.5	6.9	5.0	5.3	6.0	6.1
		EF	±10%	19.1	19.3	17.6	19.3	19.8	19.9	19.5	19.9	19.2	18.6

(\*) F: Fiber samples, HP: Hard Plastic samples, SP: Soft Plastic samples, EF: Engineered Fuel samples.

### 3.4.1.2 TGA of Engineered fuel

Three degradation steps were observed during the devolatilization of the EF as shown in Figure 3(d). The first step was located between 300°C and 450°C where the majority of the weight loss occurred (more than 55% of the total). The second step was located between 400°C and 550°C with a limited weight loss (around 35%) and the third occurred around 700°C where only a small weight loss was observed (around 5%). Based on the thermal degradation results of

the individual components, it can be assumed that the first and second peak corresponded to the degradation of the fiber and the plastic fractions, respectively. The third peak, as previously explained for the fiber fraction, can be associated with the decarboxylation of calcium carbonate and had been previously identified during municipal waste pyrolysis by Garcia et al. (1995). The remaining 5% of the total weight loss occurred between the second and third peak, which is in the range of the end of the lignin degradation step described for the fiber curves (Figure 3-3(a)).

Parameters that characterize the thermal degradation of the EF samples are listed in Table 3-4:  $T_{\text{start}}$ ,  $T_{P1\text{max}}$ ,  $T_{P2\text{max}}$ ,  $T_{P3\text{max}}$  and  $T_{\text{end}}$ . Similarly to the individual EF components (fiber, soft plastic and hard plastic), the characteristic temperatures increased with increasing heating rates. This effect can be explained by the same phenomena as for the individual components: gap between  $T_F$  and  $T_S$  due to heat transfer limitations and effects of heating rate on the devolatilization mechanism. Furthermore, synergetic effects between the EF components may also play a role – this will be discussed in more details in section 3.4.2.

As the heating rate was increased from 5°C/min to 100°C/min,  $T_{\text{start}}$  and  $T_{P1\text{max}}$  increased from 203°C to 253°C and from 344°C to 377°C, respectively. Furthermore, the first peak absolute maximum weight loss ( $-d\alpha/dT_{\text{max}}$ ) presented a significant decrease on the whole range of heating rates from 0.92wt%/°C to 0.48wt%/°C. All those observations were similar to the one made for the fiber fraction.

$T_{P2\text{max}}$  increased from 463°C to 513°C as the heating rate was increased from 5°C/min to 100°C/min. Those temperatures were slightly higher, but comparable with the ones obtained for the plastic fractions. The absolute maximum weight loss ( $-d\alpha/dT_{\text{max}}$ ) associated with the second peak presented a significant variation between samples (maximum relative error of 30%), possibly due to variations in the initial sample composition. However, its variation did not present any trend with the heating rate similarly to the hard plastic samples and it was equal to 0.46wt%/°C on average.

$T_{P3\text{max}}$  increased from 683°C to 817°C as the heating rate was increased from 5°C/min to 200°C/min. Those temperatures were higher by about 40°C compared to the ones observed for the fibers degradation peak. As for the absolute maximum weight loss ( $-d\alpha/dT_{\text{max}}$ ) associated with this third peak, it decreased from 0.069wt%/°C to 0.042wt%/°C across the entire range of



increasing heating rates (5°C/min to 400°C/min). Similarly to  $T_{P3max}$ ,  $T_{end}$  increased as the heating rate was increased from 5°C/min to 200°C/min (from 701°C to 842°C).

As for the individual EF components, the difference between calculated  $T_S$  and  $T_F$  increased with increasing heating rate. The highest difference was 47.6°C: it occurred at the maximum heating rate (400°C/min) and for  $T_{P1max}$  (fiber degradation step). This was expected considering that the fibers are the main component of the EF samples with around 80 wt%. This difference between  $T_F$  and  $T_S$  was then transmitted to the subsequent devolatilization peaks.

Finally, the char yield presented no significant variation with the heating rate, and its average equaled 19.2wt%db, which is close to the value obtained by linear combination of the individual constituents char yields.

### 3.4.2 EF devolatilization prediction

#### 3.4.2.1 Linear combination model based on $T_F$

The LC model was used to predict the EF thermal degradation: for each  $T_F$ , the conversion of each individual component (fibers, soft plastic and hard plastic) was multiplied by its mass and summed. One of the first observation was that the devolatilized mass associated with the first reaction step ( $T_F = 275^\circ\text{C} - 425^\circ\text{C}$ ) varied between experiments, independantly of the heating rate, from 40 wt% (one of the sample at 30°C/min and one at 400°C/min) to more than 50 wt% (one of the sample at 5°C/min, one at 150°C/min, one at 200°C/min and one at 300°C/min). Considering that this reaction step was characterictic of fibers devolatilization, it strongly suggested that the fiber mass fraction varied between EF samples: it was not always equalled to 80 wt%. Hence, the fiber mass fraction in the EF was adjusted for each experiment so that the weight loss after the first degradation step matched the experimental value. The fiber mass fraction varied between sample from 55 wt% to 86 wt%. The mass balance was completed by adjusting the mass fraction of plastics: soft plastic and hard plastic being present in equal amounts in the parent EF, a ratio of 1:1 was used. For four of the twenty EF samples, the experimental and calculated TG curves are presented in Figure 3-4.

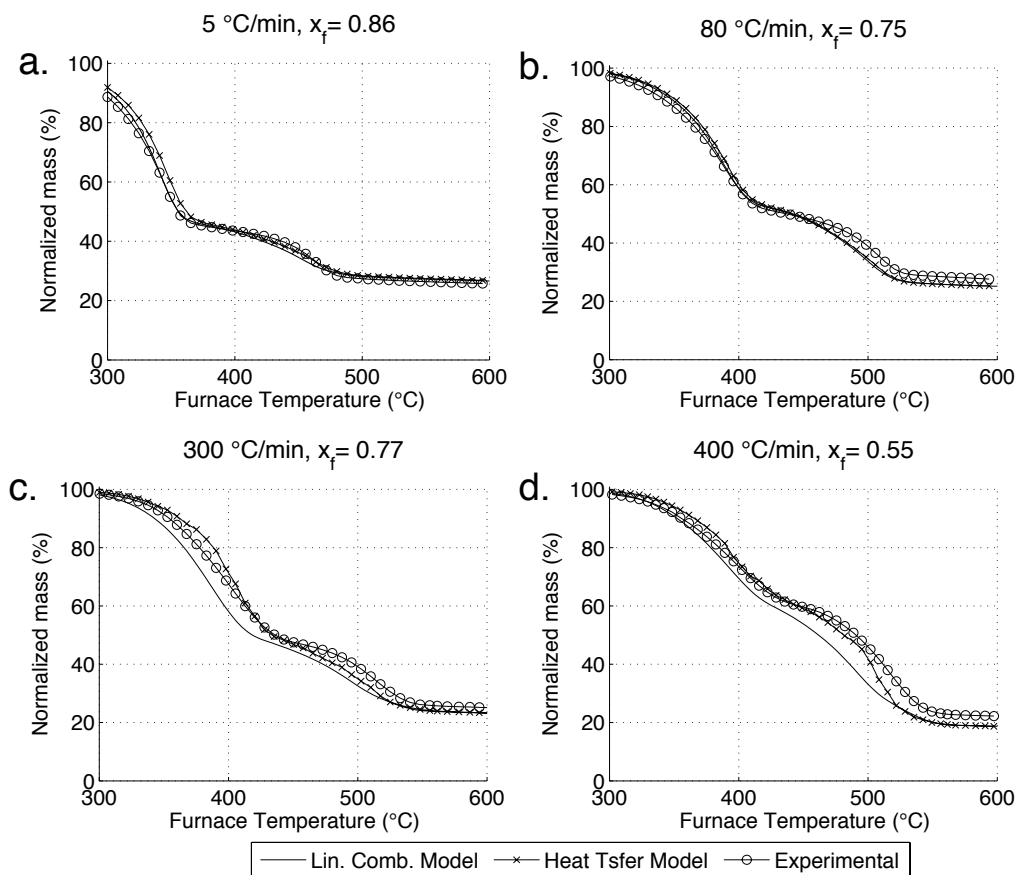


Figure 3-4: Comparison between theoretical and experimental TG curves of EF at HR=5, 80, 300 and 400°C/min.

In Figure 3-4, it is observed that the results from the linear combination model fit the experimental data well at a low heating rate of 5°C/min. However, as the heating rate was increased to 80°C/min, a discrepancy between the calculated and experimental curves became apparent at the onset of the plastic devolatilization ( $T_F \sim 450^\circ\text{C}$ ): the model overestimated the devolatilized mass. With increasing heating rate, the discrepancy between model and experimental data propagated to lower  $T_F$ . At a heating rate of 200°C/min, the discrepancy was apparent at the onset of the fibers devolatilization ( $T_F \sim 300^\circ\text{C}$ ). Nevertheless, for all heating rates, at  $T_F \geq 600^\circ\text{C}$  the model fitted the experimental data well as it successfully calculated the remaining char mass fraction at the end of the devolatilization process.

Discrepancies between the LC model and the experimental data at high heating rates can be explained through thermal effects. At heating rates above 80°C/min, the heat transfer limitation between the furnace and the EF sample may have resulted in a gap between  $T_S$  and  $T_F$  such that

$T_S < T_F$  as previously discussed. This gap between  $T_S$  and  $T_F$  was likely caused by the higher heat capacity of the plastic compared to the fibers and it led to a difference between calculated and experimental results at the onset of fiber devolatilization ( $T_F \sim 300^\circ\text{C}$ ). This gap is further increased by the endothermic devolatilization of the fibers in the EF, which decreased  $T_S$  and resulted in a lower devolatilized mass than calculated from the linear combination model. At low heating rates (below  $80^\circ\text{C}/\text{min}$ ), the good agreement between the model and experimental data suggests that the effects described above are negligible.

Finally, the third degradation step (decarboxylation of calcium carbonate) was more pronounced in EF samples compared to the individual fiber fraction. This could be due to an increase in the calcium carbonate content during the EF processing.

### **3.4.2.2 Heat transfer model based on $T_S$**

As explained in section 3.3, the EF devolatilization' prediction is here made based on the sample temperature, in opposition to the furnace temperature, of both the constituents and the EF for every given temperature history. The model was applied with the adjusted EF composition mentioned in section 3.4.2.1.

Figure 3-4 compares the calculated and measured EF relative mass as a function of  $T_F$ : it is observed that, at high heating rate ( $>200^\circ\text{C}/\text{min}$ ), the calculated curve presents a shift towards higher temperature similar to the experimental one. The model successfully accounted for the gap between  $T_S$  and  $T_F$  due to the devolatilization endothermicity and the materials heat capacity, which led to a lower devolatilized mass for a given  $T_F$ , compared to the prediction of the linear combination model.

These results strongly suggest that thermal effects can explain the shift of the degradation curve of the EF towards higher temperature. This also suggests that no chemical interactions between its constituents significantly affected the EF devolatilization. Therefore, as long as the real sample temperature is used, the EF and RDF devolatilization can be predicted from the devolatilization of its individual components.

### 3.5 Conclusions

The pyrolysis of a commercial engineered fuel (EF) and its constituents (waste fibers, hard plastics and soft plastics) was investigated using a conventional TGA apparatus under a large range of heating rates (5, 20, 30, 50, 80, 100, 150, 200, 300 and 400°C/min). At a low heating rate of 5°C/min, the fibers, hard plastics and soft plastics devolatilization was initiated at TGA furnace temperatures ( $T_F$ ) of 275°C, 400°C and 400°C, respectively. Furthermore, the EF devolatilization as a function of  $T_F$  was accurately reproduced from the linear combination of its individual components' devolatilization. However, increasing the heating rate to approximately 100°C/min shifted the devolatilization TG curve to higher  $T_F$  by 25°C, 35°C and 40°C for the hard plastic, soft plastics and fibers samples, respectively. For the EF, the maximum devolatilization rate corresponding to the fiber and plastic degradation shifted by 35°C and 50°C, respectively. Furthermore, discrepancies between the EF devolatilization and the linear combination model appeared: the magnitude of these discrepancies increased with increasing heating rates (up to 400°C/min).

Shifts of the degradation curves have been associated with heat transfer phenomena rather than chemical interactions. A heat transfer model was developed to calculate the sample temperature (as opposed to the furnace temperature) and to predict the EF devolatilization. This model considered only the thermal effects: heat transfer limitations between the TGA and the sample, change in sample heat capacity (conversion to biochar, for example) and effect of the heat of reaction. This model successfully predicted the EF devolatilization shift towards higher temperature with an increase in heating rate, which suggests that no significant chemical effects occurred between the EF components.

### Acknowledgments

The financial support from Accordant Energy LLC<sup>®</sup>, as well as the help from Dingrong Bai and Rouzbeh Jafari are gratefully acknowledged. The financial support in the form of a scholarship attributed by Wallonie Bruxelles International (WBI.World) is also gratefully acknowledged.

## CHAPITRE 4 CONCEPTION, CONSTRUCTION ET OPÉRATION DU RÉACTEUR DE COMBUSTION

Au Chapitre 3, l'étude de la dévolatilisation du ReEF<sup>TM</sup> au sein d'un appareil TGA a été réalisée. Cette étude nous a permis de nous familiariser avec le combustible à l'étude et de conclure que sa dégradation thermique peut être vue comme la dégradation indépendante de chacun de ses composants, conclusion qui sera utilisée pour développer un modèle de combustion (voir Chapitre 5). Cependant, les appareils d'analyse thermogravimétrique fournissent un environnement où la température, la vitesse de chauffe et le contact entre gaz et solide ainsi qu'entre particules solides sont fort différents de ceux des centrales thermiques à charbon pulvérisé. Dès lors, afin d'évaluer l'impact qu'aurait la co-combustion de ReEF<sup>TM</sup>, de sorbant et de charbon sur les performances des PCB, des tests à des conditions similaires à celles qu'on retrouve chez ces dernières doivent être réalisés. Il nous a donc fallu concevoir et construire un réacteur capable de reproduire les conditions de température, de pression et de configuration d'injection d'air des PCB industrielles, que nous avons appelé réacteur à combustion ou CR (*Combustion Reactor*). Ce chapitre décrit sa conception, sa construction et son opération.

### 4.1 Conception et construction

#### 4.1.1 Exigences de conception

Les exigences qui ont gouverné la conception du réacteur sont les suivantes:

- Le réacteur devra être doté d'un système de contrôle et de mesure du gradient de température qui devra être flexible et aller de 1650°C à 800°C.
- Les temps de résidence de la phase gazeuse au sein du réacteur devront être d'environ 2 secondes.
- Différents mélanges de combustibles solides devront pouvoir être injectés à différentes vitesses et à différentes hauteurs dans le réacteur.
- L'injection d'air devra pouvoir être étagée le long du réacteur, et un excès d'air de 15 à 20%, typique des PCB devra pouvoir être utilisé.

- Des prélèvements de gaz et de particules à différentes hauteurs le long du réacteur devront pouvoir être réalisés.
- Les cendres devront pouvoir être collectées à la sortie du réacteur.
- Le réacteur devra être tel qu'on puisse raisonnablement négliger les variations de température et de concentration sur sa section transversale.

De plus, afin d'étendre la portée des études qui pourront y être réalisées, le CR devra pouvoir être converti en lit fluidisé circulant.

## **4.1.2 Choix du type de réacteur**

Les réacteurs pilotes utilisés pour reproduire les environnements des PCB reportés dans la littérature sont généralement constitués d'un tube cylindrique, soit en métal soit en céramique, alimenté à son sommet (Cheng et al., 2001; Kupka et al., 2008; Robinson et al., 1998; Shemwell et al., 2000; Spliethoff and Hein, 1998; Wu et al., 2011a; Yang et al., 2012). Néanmoins, ces réacteurs sont peu flexibles en termes de hauteur d'injection des solides et ne peuvent être utilisés en mode lit fluidisé circulant. Il a donc été décidé de construire un réacteur alimenté à sa base de 5.08cm de diamètre interne, afin d'être capable de négliger les gradients radiaux de température et concentration, et d'environ 4m de haut, afin que la quantité de combustible à injecter en respectant les conditions d'excès d'air et de temps de résidence ne soit pas trop petite.

## **4.1.3 Dimensionnement**

### **4.1.3.1 Conception #1 – Réacteur fait d'alumine chauffé par l'extérieur**

Afin d'avoir le plus grand contrôle possible sur le gradient de température au sein du réacteur, il a tout d'abord été décidé de chauffer l'entièreté du réacteur à l'aide d'une enveloppe chauffante électrique. Les parois du réacteur aurait alors atteint de très hautes températures ( $>1600^{\circ}\text{C}$ ). Après plusieurs discussions avec des manufacturiers et des chercheurs ayant travaillé à hautes températures, l'alumina a été identifié comme le seul matériel pouvant résister à de telles températures. Dès lors, la première conception du réacteur consistait en un empilement, d'une hauteur totale de 4m de haut, de tubes d'alumine de 5.08cm de diamètre interne et 20cm de haut. Cependant, au fur et à mesure que la conception se précisait, cette voie a été abandonnée à cause des difficultés suivantes:

- la conductivité thermique de l'alumine qui est assez grande à température ambiante ( $\sim 30 \text{ W/mK}$ ) chute drastiquement à plus haute température ( $\sim 6 \text{ W/mK}$  à  $800^\circ\text{C}$ ) (Karditsas and Baptiste, 1995). Dès lors, pour atteindre  $1600^\circ\text{C}$  à l'intérieur du réacteur, la température de l'extérieur des parois du réacteur aurait été supérieure à la température maximale acceptable de l'alumine ( $> 1800^\circ\text{C}$ ).
- l'usinage des tubes d'alumine avec brides et ports pour l'échantillonnage aurait été ardu et les compagnies contactées semblaient incertaines quant à leur aptitude à usiner de telles pièces. De plus, les tubes auraient été fragiles et difficiles à manipuler.

#### 4.1.3.2 Conception #2 – Réacteur à enveloppe métallique en deux sections

Ne pouvant trouver un matériel adapté à l'étendue du gradient de température visé, le réacteur a été conçu en deux sections distinctes:

1. Une section inférieure de 2.2m de hauteur avec isolation thermique interne (réfractaires), préchauffée à l'aide d'un brûleur au gaz naturel, et chauffée par la combustion du solide à l'étude durant les tests. Les températures au sein de cette section vont de  $1600^\circ\text{C}$  à sa base à  $1000^\circ\text{C}$  à son sommet;
2. Une section supérieure faite d'un tube d'acier inoxydable de 1.9m de hauteur, chauffée à l'aide de résistances électriques à des températures allant de  $1000^\circ\text{C}$  à sa base à  $800^\circ\text{C}$  à son sommet.

Une représentation du réacteur est donnée à la Figure 4-1.

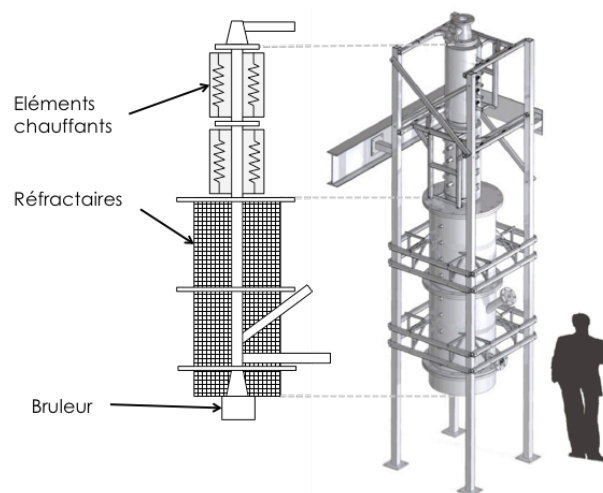


Figure 4-1: Représentation du CR.

L'isolation thermique de la section inférieure est faite de plusieurs couches de réfractaires soit, en partant de l'intérieur:

- du Kricon® 34, un ciment d'alumine (pureté de 98.7%) ayant une température maximale d'opération de 1900°C et d'une épaisseur de 25.4cm;
- du Kaowool® 2600, un papier de fibres de céramique et de liants organiques isolant, opérant jusqu'à 1400°C et d'une épaisseur de 5.08cm;
- du DynaGuard™, une isolation microporeuse, opérant jusqu'à 980°C et d'une épaisseur de 3.56cm.

L'épaisseur respective de chacune de ces couches a été choisie afin de minimiser les pertes de chaleur le long du réacteur tout en respectant les températures maximales d'opération de chacun des matériaux. Le calcul détaillé est fourni à l'Annexe A. Le diamètre externe résultant est de 75cm.

Étant donné les températures très élevées à la base du réacteur, l'épaisseur du matériau le plus isolant, le DynaGuard™, ne peut être trop importante si l'on ne désire pas dépasser les températures maximales d'opération des deux autres matériaux. Ainsi, même pour un diamètre externe du réacteur de 75 cm, les pertes de chaleur sont relativement grandes et la température à l'intérieur du réacteur à deux mètres au-dessus du point d'injection de combustible est assez faible. Dès lors, afin d'obtenir le profil de température désiré durant les expériences, le réacteur est opéré en deux phases:

- Phase 1: Chauffé au gaz naturel

Un brûleur au gaz naturel fonctionnant à grande vitesse de gaz (10-30m/s à 1650°C) chauffe le réacteur jusqu'à ce que le profil de température désiré soit atteint. Le réacteur en lui-même sert de chambre de combustion au brûleur.

- Phase 2: Expériences

Une fois le profil de température désiré atteint, l'injection de gaz naturel est arrêtée, les éléments chauffants de la section supérieure sont allumés et la vitesse de l'air est fortement réduite. Le combustible à l'étude est alors injecté et les émissions gazeuses sont analysées. Une fois la température dans le réacteur tombée sous le seuil acceptable, ou une fois le test terminé, le réacteur retourne en phase de chauffe.



Afin d'être capable d'injecter les gaz et solides, de prendre des échantillons et de mesurer le gradient de température le long du réacteur, des ports de 1.9cm de diamètre sont percés tous les 20cm de chaque côté du réacteur. Étant donné que les ports d'un côté du réacteur sont positionnés en quinconce par rapport à ceux du côté opposé, un accès au centre du réacteur est disponible tous les 10cm. De plus, deux ports de 5.08cm de diamètre sont ajoutés le long de la section inférieure, pour rendre possibles la manipulation et l'insertion d'un lit de particules solides inertes au sein du réacteur. Ce réacteur a été commandé à la compagnie Réfrabec et a été construit à l'Ecole Polytechnique de Montréal. Les plans du réacteur et de sa structure sont donnés à l'Annexe B et des photos prises durant sa construction sont données à la Figure 4-2.



Figure 4-2: Construction du réacteur.

#### 4.1.3.2.1 *Systèmes de chauffe*

Comme expliqué précédemment, le réacteur est chauffé à l'aide d'un brûleur au gaz naturel, et à l'aide de fournaises électriques.

Un brûleur de chez Maxon d'une capacité de 1MBTU/hr, modèle Kinemax 2"-G, a été sélectionné afin de préchauffer le réacteur. Ses caractéristiques sont reprises dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1: Caractéristiques du brûleur au gaz naturel.

	Gaz naturel	Air de combustion
<b>Pression</b>	5 psig	1 psig
<b>Débit nominal</b>	4.25 Nm <sup>3</sup> /h	64 Nm <sup>3</sup> /h
<b>Débit maximal</b>	-	272 Nm <sup>3</sup> /h

Ce brûleur est positionné sous le réacteur, de façon à ce que le réacteur lui-même serve de chambre de combustion. Dès lors, un caisson d'admission d'air (ou 'windbox') est ajouté au réacteur, dont le profil de diamètre interne reproduit celui du bloc réfractaire habituellement associé aux brûleurs. La hauteur totale du réacteur passe alors de 4.26m à 4.5m en prenant également en compte le "chapeau" au sommet du réacteur. Des photos du brûleur sont données à la Figure 4-3. Afin de mesurer les débits de gaz et d'air injectés dans le réacteur via le brûleur, une plaque à orifice est installée sur chaque conduit d'alimentation (voir Figure 4-3).

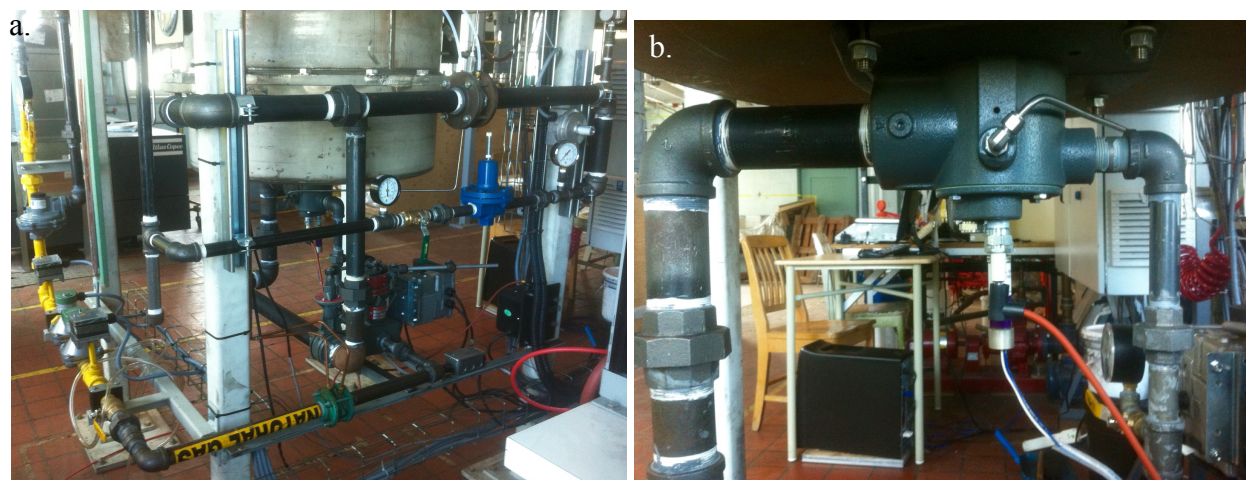


Figure 4-3: Brûleur, a. vue d'ensemble du bas du réacteur et des conduits d'alimentations, b. zoom sur le brûleur en tant que tel.

Les éléments chauffants, quant à eux, ont été sélectionnés de façon à ce que toute la section supérieure puisse être maintenue à 1000°C. Selon plusieurs manufacturiers, la puissance électrique maximale requise est dès lors de 6.2W/cm<sup>2</sup> de surface à chauffer. De façon à pouvoir obtenir un profil flexible de température, la section supérieure est équipée de 2 fournaies électriques de 86cm de long, chacune séparée en 5 sections chacune de 1.13kW de puissance. Elles ont été achetées chez Thermcraft Inc. Photo et schéma sont disponibles à la Figure 4-4.

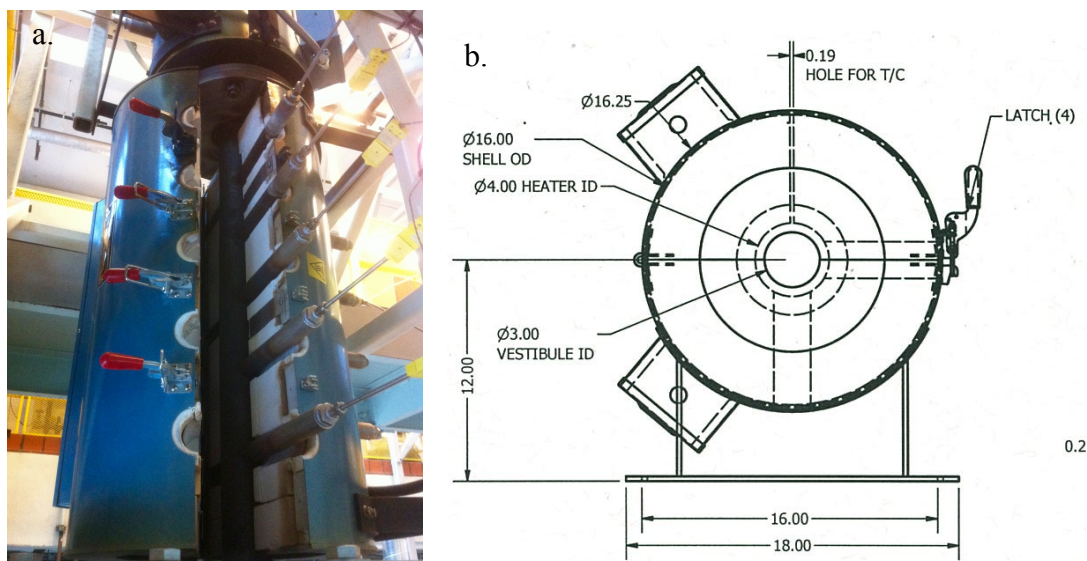


Figure 4-4: Fournaises électriques de la section supérieure du réacteur, a. Photo, b. Schéma.

#### 4.1.4 Instrumentation

De façon à pouvoir opérer le réacteur, de nombreux instruments de mesure doivent y être ajoutés. Ils sont décrits ci-dessous.

##### 4.1.4.1 Systèmes d'alimentation

###### 4.1.4.1.1 Alimentation en solide

L'alimentation en solide se fait à l'aide d'un *feeder* de la marque Schenk AccuRate modèle 302. Ce *feeder* volumétrique est équipé d'un réservoir à parois mouvantes en forme de pyramide inversée et d'une hélice sans fin de 1.9cm de diamètre. Il a une capacité d'alimentation de 3 à 50dm<sup>3</sup>/hr. De façon à prédire la quantité de solide injectée dans le réacteur, plusieurs calibrations avec différents combustibles ont été réalisées. L'évolution du débit massique de solide en fonction de l'instruction au *feeder* pour ces différentes calibrations est présentée à la Figure 4-5. Chaque point représente un test. On peut voir que lorsque le combustible à alimenter est du charbon seul ou mélangé à un sorbant, l'alimentation est reproductible d'un test à l'autre et est linéaire avec l'instruction au *feeder*. En présence de ReEF™ par contre, de plus importantes variations sont observées entre les tests. De plus l'ajout d'effet de pression lorsque le *feeder* est connecté au réacteur risque d'exacerber cette variabilité. Durant les expériences, la concentration



en  $\text{CO}_2$  en sortie et la température du réacteur seront donc utilisées comme guide pour régler l'instruction donnée au *feeder*.

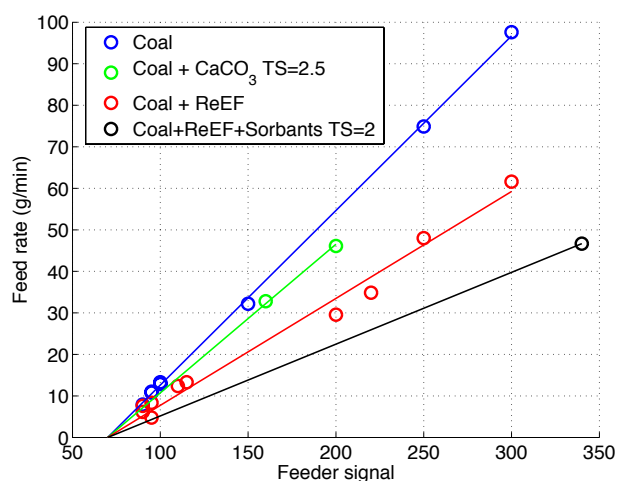


Figure 4-5: Vitesse d'alimentation en fonction de l'instruction au *feeder* pour différents combustibles.

Dans un premier temps, l'injection de solide se fait via un tube d'alumine inséré dans un des ports dans le bas du réacteur comme présenté à la Figure 4-6. Pour assurer le transport du solide jusqu'au réacteur, ainsi que le nettoyage de la ligne, plusieurs entrées d'air sont ajoutées (voir Figure 4-6).

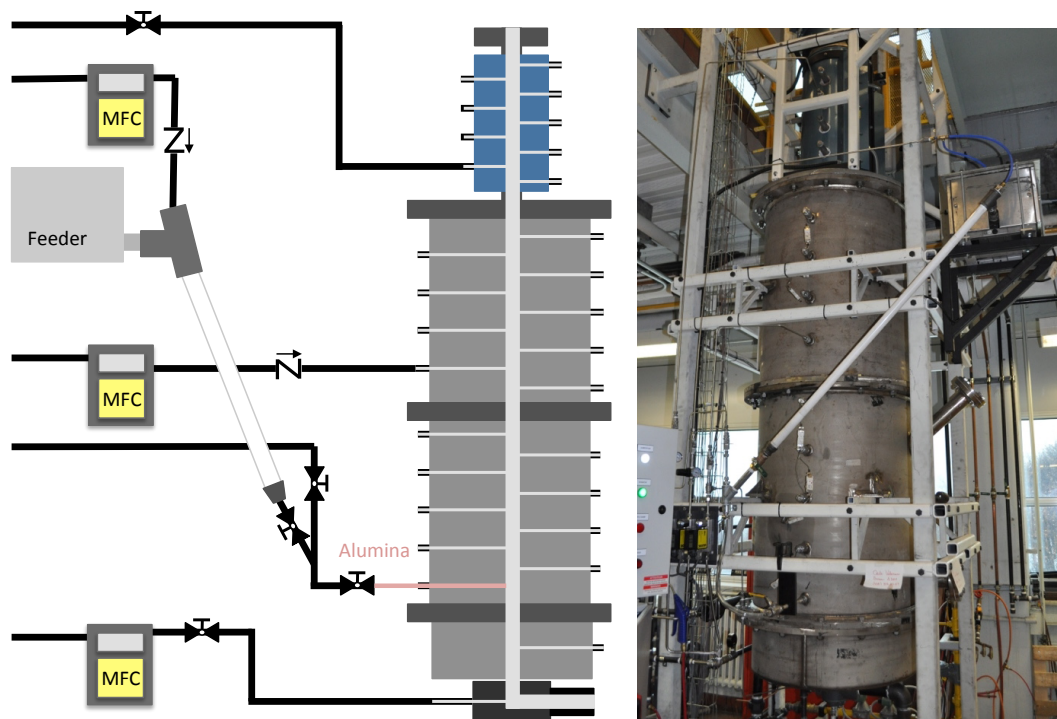


Figure 4-6: Système d'alimentation installé sur le réacteur.

#### 4.1.4.1.2 Injection d'air

Afin d'opérer et de nettoyer le réacteur, plusieurs entrées d'air sont prévues:

- au travers du brûleur à haut débit, contrôlée par une vanne à pointeau (*needle valve*) et dont le débit est lu sur un manomètre à eau connecté à une plaque à orifice
- au travers du brûleur à bas débit, contrôlée par un régulateur de débit massique (MFC) de 50L/min de la marque Aalborg<sup>®</sup>.
- au dessus du windbox, emportant le solide, contrôlée par un MFC de 50L/min.
- au dessus du windbox, purgeant la ligne de solide, contrôlée par une vanne ON-OFF.
- dans le bas de la section 3 (milieu de la section inférieure du réacteur), afin de reproduire l'injection étagée utilisée dans les PCB pour réduire les émissions de NOx, contrôlée par un MFC de 50L/min.
- dans le bas de la section supérieure, afin de refroidir la partie métallique au besoin, contrôlée par une vanne ON-OFF.

Ces différents points d'injections peuvent également être vu à la Figure 4-6 et sont résumés sur le schéma de tuyauterie et d'instrumentation donné à l'Annexe C.

#### 4.1.4.2 Mesures de température et de pression

Afin de connaître à tout moment le profil de température le long du réacteur, 26 thermocouples sont installés dans les différents ports sur toute sa hauteur. Au vu des limitations de température des différents thermocouples disponibles (voir Tableau 4-2), des thermocouples de type B ont été choisis pour la section inférieure du réacteur. Les températures au sein de la section supérieure du réacteur ne dépassant pas 1000°C, des thermocouples de type K ont été choisis. Les premiers ont été commandés chez Thermometrics, et les seconds chez Omega.

Tableau 4-2: Caractéristiques des différents types de thermocouples (Omega).

Type	Plage de T	Métal jonction	Remarque
B	0 – 1700°C	Platine-30% Rhodium vs. Platine-6% Rhodium	Gaine non métallique T>200°C pour bonne lecture
C	0 – 2320°C	Tungstène-5% Rhénium vs. Tungsten-26% Rhénium	Ne supporte pas atmosphère oxydante
E	-200 – 900°C	Nickel-Chrome vs. Cuivre-Nickel	
J	0 – 750°C	Fer vs. Cuivre-Nickel	Prévu pour conditions réductrices
K	-200 – 1250°C	Nickel-Chrome vs. Nickel Aluminium	Prévu pour conditions oxydantes Le plus populaire
N	-270 – 1300°C	Nickel-14.2%Chrome-1.4% Silicium vs. Nickel-4.4% Silicium-0.1% Magnésium	Alternative au type K
R	0 – 1450°C	Platine-13% Rhodium vs. Platine	Conditions oxydantes ou inertes
S	0 – 1450°C	Platine-10% Rhodium vs. Platine	Conditions inertes ou oxydantes
T	-200 – 350°C	Cuivre vs. Cuivre-Nickel	Applications basses température et cryogéniques

En ce qui concerne les mesures de pression, le réacteur étant opéré à pression atmosphérique, des capteurs de pression de 0-15psi ont été choisis. Le premier est de type différentiel et une de ses extrémités est insérée dans le windbox. Sa seconde extrémité est à l'air libre à l'heure actuelle, mais elle pourra en cas de besoin être connectée au dessus du distributeur pour une utilisation du réacteur en mode lit fluidisé circulant. Le deuxième est de type absolu et est connecté au sommet du réacteur. Tous deux ont été achetés chez Omega.

#### 4.1.4.3 Échantillonnage des gaz

Les gaz émis par les combustibles à l'étude sont analysés en continu durant les tests. Cette analyse est réalisée par un appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de type MKS MultiGas™ 2030. Cet appareil enregistre les variations des émissions de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Les gaz sont échantillonnés à 3.92m du point d'injection des combustibles. Afin d'assurer qu'il n'y ait pas de condensation dans la ligne d'échantillonnage, elle est faite en Téflon et est chauffée sur tout son long à 150°C. De plus, une pompe située juste avant l'entrée de l'analyseur assure un débit suffisant au FTIR, débit mesuré à la sortie de l'appareil à l'aide d'un rotamètre. Pour assurer que les cendres produites par

la combustion du charbon ne contaminent pas l'analyseur, un filtre est installé sur la ligne d'échantillonnage à la sortie du réacteur. De plus, afin de purger la ligne entre deux tests, une entrée d'air comprimé est ajoutée en amont de la pompe. Finalement, afin de vérifier le référentiel de l'analyseur, une entrée d'azote est ajoutée entre la pompe et l'analyseur. Ces différentes installations sont représentées à la Figure 4-7.

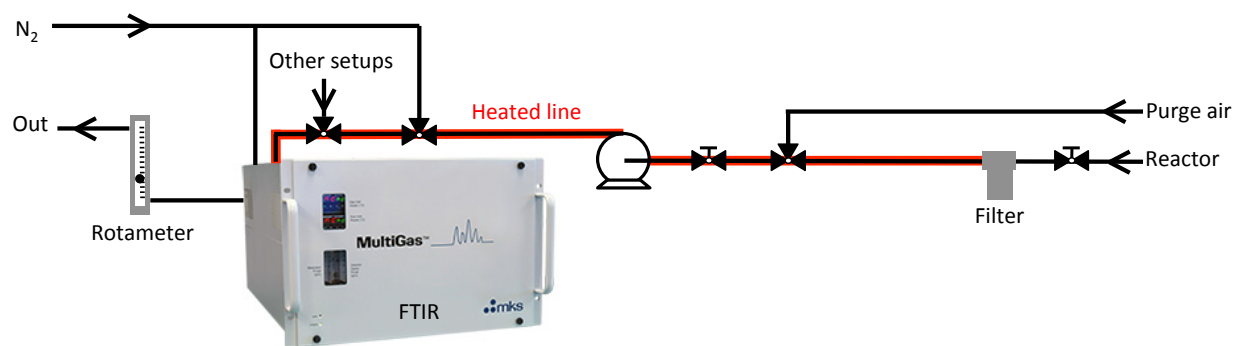


Figure 4-7: Représentation schématique de la ligne d'échantillonnage

#### 4.1.4.4 Résumé

Les différents instruments et systèmes de chauffe associés au réacteur sont résumés dans le Tableau 4-3 et dans le *P&ID* donné à l'Annexe C. Tous, à l'exception de l'analyseur de gaz, sont contrôlés par un système central conçu et construit par PCI Inc. et amélioré à l'interne par Mr Robert Delisle. Ce système de contrôle permet par ailleurs l'acquisition de l'évolution de la température et de la pression durant les tests. Ce système est programmé à l'aide du logiciel LabVIEW de National Instruments.

Tableau 4-3: Résumé des instruments dont le CR est équipé.

Instrument	Qtité	Manufacturier	Spécifications
Brûleur gaz naturel	1	Maxon via Promax Combustion	Puissance: 1MBTU/hr
Fournaise électrique	2	Thermcraft	Puissance: 5.65kW, Chaque fournaise est séparée en 5 sections
Feeder	1	Schenk AccuRate via Firing Industries	3-50dm <sup>3</sup> /hr
MFC	3	Aalborg	50L/min
Capteur pression différentiel	1	Omega	15 psig
Capteur de pression absolu	1	Omega	0 – 15 psid
Thermocouple type B	20	Thermometrics	0 – 1700°C
Thermocouple type K	12	Omega	-200 – 1250°C
Analyseur de gaz	1	MKS	Type FTIR

## 4.2 Démarrage

Tout réfractaire doit, lors de sa première utilisation, être chauffé lentement et de manière contrôlée, afin d'assurer que l'eau qu'il contient s'évapore de façon progressive. Une augmentation brutale de la température entraînerait une évaporation rapide de l'eau qui pourrait causer des fêlures au sein des réfractaires et endommagerait l'intégrité du réacteur. Cette étape s'appelle la cuisson des réfractaires. Elle a été réalisée pour le corps du réacteur ainsi que pour les fournaies électriques. Cette première utilisation du réacteur a mis en lumière de nombreuses défaillances qui ont dû être rectifiées. De plus, il a été constaté que la vitesse du gaz était suffisamment haute pour atteindre des températures élevées ( $>600^{\circ}\text{C}$ ) au sommet du réacteur, voire trop élevées, au point que le métal rougeois et s'effrite partiellement dans le bas de la section "métallique" du réacteur. Les éléments chauffants n'ont dès lors plus jamais été utilisés. Le réacteur a finalement été opérationnel en avril 2014.

## 4.3 Opération et modifications

Le réacteur tel que décrit ci-dessus a été utilisé pour effectuer des expériences de combustion de charbon et de sorbant à base de calcium (calcaire et chaux hydratée). Ces tests étaient de courte durée (quelques minutes), la température au sein du réacteur passant rapidement sous le seuil limite et atteignant difficilement plus de  $1300^{\circ}\text{C}$ . De plus, durant ces tests, le tube d'injection de solide s'est bloqué à plusieurs reprises, au point de devoir forer au travers des amas formés. Ces amas semblaient être dus à une accumulation de tar provenant de la dévolatilisation du solide au sein du tube d'injection. En effet, proche du centre du réacteur, la température était suffisante pour permettre la dégradation du charbon, mais le contenu en oxygène insuffisant pour qu'une oxydation complète prenne place. Dès lors, il a été décidé d'augmenter les capacités d'injection du solide et la quantité de gaz porteur, et ce grâce à l'utilisation d'un des larges ports de 5.08cm de diamètre. De plus, afin d'éviter l'accumulation de solide au sein de la ligne d'alimentation, une deuxième entrée d'air a été ajoutée. Cette injection est orientée horizontalement de façon à pousser le solide jusqu'au centre du réacteur. Finalement, afin d'assurer que le solide ne commence pas à se décomposer avant d'avoir atteint le centre du réacteur, le tube d'alimentation est entouré d'un conduit d'eau, ouvert au centre du réacteur, la présence d'eau n'influençant pas les émissions. Ce dernier s'est avéré inutile, l'augmentation des débits d'air étant suffisamment



importante pour garder une température acceptable au sein du tube d'alimentation ( $<200^{\circ}\text{C}$ ). Un thermocouple est également ajouté afin de mesurer la température de la ligne d'alimentation proche du centre du réacteur. Des photos et un schéma de la nouvelle ligne d'injection sont donnés à la Figure 4-8.

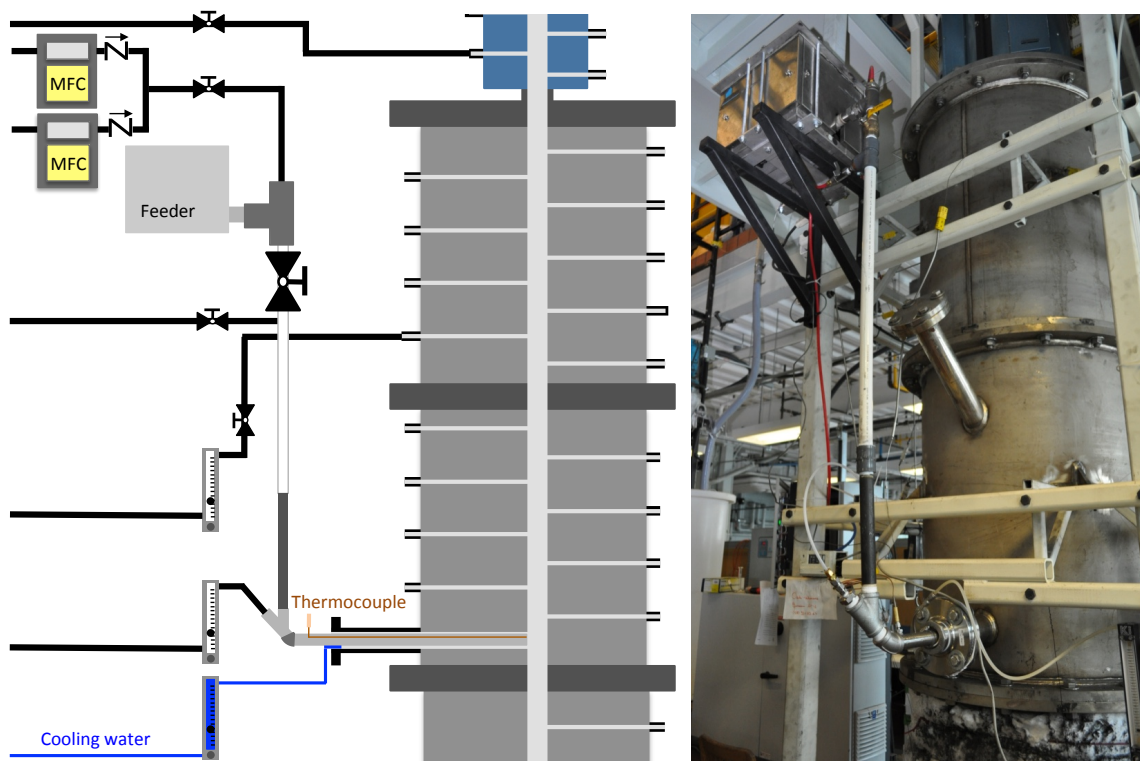


Figure 4-8: Photos et schéma de la nouvelle configuration d'alimentation du solide.

Néanmoins, augmenter la quantité de solide injectée a nécessité l'augmentation des débits d'air. Pour cela, les MFC ont été réorganisés et 2 rotamètres allant jusqu'à 150L/min ont été ajoutés au réacteur. Les modifications réalisées peuvent être résumées comme suit:

- L'injection d'OFA a été munie d'un rotamètre allant jusqu'à 150L/min
- Le MFC de 50L/min initialement utilisé pour l'OFA a été combiné à celui qui amène l'air à la sortie de la vis sans fin du *feeder*, afin d'être capable d'atteindre des débits de 100L/min
- Un rotamètre de 150L/min a été installé sur la ligne amenant l'air horizontalement sur la ligne d'injection

- L'injection d'air au bas du réacteur était réalisée non plus à l'aide du MFC de 50L/min, mais à l'aide de la valve à pointeau de l'alimentation en air du brûleur à gaz naturel.

Le réacteur ainsi modifié a été utilisé pour générer des données expérimentales de combustion de charbon et sorbant calcique ( $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Ca(OH)}_2$ ), ainsi que de charbon et de ReEF<sup>TM</sup> sans sorbant qui sont décrites, analysées et modélisées au Chapitre 5.

Durant ces tests, nous avons constaté que de nombreux utilisateurs étaient regroupés autour du même analyseur FTIR réduisant sa disponibilité. Un nouvel analyseur, FTIR également, mais de la marque Protea Ltd (plus spécifiquement l'AtmosFIR<sup>S®</sup>) a alors été acheté et connecté uniquement au CR. De plus, les nombreux tests réalisés ont mené au bris des thermocouples de type B. Les thermocouples de la moitié supérieure de la section inférieure ont alors été changés pour des thermocouples de type K, moins dispendieux. De plus, afin d'avoir une mesure de la déposition des cendres au sein du réacteur, une sonde de déposition a été conçue et ajoutée à mi-hauteur de la section inférieure du réacteur. Elle est décrite plus en détail au Chapitre 7.

Le réacteur ainsi modifié a alors été utilisé pour générer des données expérimentales de co-combustion de charbon pulvérisé et de ReEF<sup>TM</sup> contenant différents ratios et types de sorbants. Ces résultats sont décrits dans les articles présentés aux Chapitres 6 et 7.

## CHAPITRE 5     ARTICLE 2: CO-COMBUSTION OF COAL AND WASTE IN PULVERIZED COAL BOILER

*Odile Géraldine Vekemans, Jean-Philippe Laviolette, Jamal Chaouki\**

*Chemical Engineering Department, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, succ. Centre-Ville, Montréal, QC, Canada H3C 3A7*

\*Corresponding Author (jamal.chaouki@polymtl.ca, Tel: +1 (514) 340 4711 ext. 4034)

Article soumis à une revue scientifique avec comité de lecture (2015).

### **Abstract**

In the present study, a novel reactor reproducing pulverized coal boiler (PCB) environment was used to evaluate the potential of sorbent co-firing and waste co-combustion as cheap retrofitting techniques to reduce SO<sub>2</sub> emissions of existing boiler. This reactor reproduces concentration and temperature profiles similar to PCB, but with a simple plug flow hydrodynamic. Several co-feeding tests of coal and CaCO<sub>3</sub> as well as coal and Ca(OH)<sub>2</sub> have been performed for a gas residence time around 0.5s (4 times shorter than PCB). Results show sulfur emission reduction up to 18% with Ca(OH)<sub>2</sub> injection, and up to 20% with limestone for a Ca/S ratio of 2. Co-firing of 20% of a waste derived fuel called ReEngineered Feedstock™ or ReEF™, led to SO<sub>2</sub> emissions reduction of around 20%. Co-firing of this ReEF™ led also to HCl emissions, of more than 20ppm due to the PVC content of the plastic fraction of the ReEF™.

In order to describe the gas and particles evolution along the reactor height, a model combining almost 30 kinetic reactions from the literature and without any fitting parameters has been developed. The model shows that the ReEF™ particles had higher residence time in the furnace than coal and sorbent particles. It also shows that a high residence time for the sorbent increases the SO<sub>2</sub> capture efficiency, which suggest that ReEF™ particles combined with sorbents may increase SO<sub>2</sub> capture efficiency. For the temperature and air injection pattern tested, the model accurately predicted the emissions measured at the exit of the reactor for all the feed compositions.

**Keywords:** Pulverized coal, co-combustion, Sorbent, Waste, RDF, SO<sub>2</sub> emission reduction, Combustion model

## Nomenclature

$a_i$	Stoichiometric coefficient ( $\text{mol}_i/\text{g}_{\text{coal,daf}}$ )
$A$	Pre-exponential constant (variable)
$A_c, A_s$	Total external surface area of char and soot particles per reactor $\text{m}^3$ ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )
$\alpha_{i,j}$	Stoichiometric coefficient of species $i$ in reaction $j$ (-)
$\beta_{i,j}$	Stoichiometric coefficient of $i$ produced by devolatilization of coal $j$ ( $\text{mol}_i/\text{g}_{\text{coal,daf}}$ )
$c_{pi}$	Thermal capacity ( $\text{J/kg.K}$ )
$C_i$	Concentration ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )
$C_{i,wt}$	Mass concentration ( $\text{g}/\text{m}^3$ )
$C_{di}$	Drag coefficient (-)
$C_{tot}$	Total concentration of the gas phase ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )
$d_{pi}$	Particle diameter (m)
$D_i$	Diffusion coefficient ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$\Delta h_{dec_m}$	Heat of decomposition ( $\text{J/g}$ )
$\Delta h_{melt_m}$	Heat of melting ( $\text{J/g}$ )
$\Delta Q_m$	Heat flux ( $\text{W}/\text{m}^2$ )
$E$	Activation energy ( $\text{J/mol}$ )
$\varepsilon_i$	Emissivity (-)
$F_i$	Molar flow rate ( $\text{mol/s}$ )
$\eta$	Effectiveness factor of sulfurization (-)
$g$	Acceleration of gravity ( $9.81\text{m}/\text{s}^2$ )
$\gamma$	Empirical coefficient ( $\text{g/mol}$ )
$h_i$	Heat transfer coefficient ( $\text{W}/\text{m}^2.\text{K}$ )
$k_i$	Thermal conductivity
$K$	Kinetic coefficient (variable)
$M_i$	Molar mass ( $\text{g/mol}$ )
$\mu_i$	Viscosity ( $\text{Pa.s}$ )
$N_p$	Flow rate of particles ( $\text{s}^{-1}$ )

$p$	Pressure (Pa)
$p_i$	Partial pressure (Pa)
$p_1 \text{ à } 5$	Polynomial coefficients (variable)
$\varphi$	Mechanism factor (-)
$\Phi$	Step function (-)
$r_j$	Reaction rate (mol/m <sup>3</sup> .s or g/m <sup>3</sup> .s)
$R$	Ideal gas constant (8.31 J/mol.K)
$\rho_i$	Density (kg/m <sup>3</sup> )
$S_f$	Reactor transversal surface area (m <sup>2</sup> )
$S_{ac}, S_{as}$	Total external surface area per unit mass of char or soot particles (m <sup>2</sup> /g)
$\sigma$	Stefan-Boltzmann constant (5.67x10 <sup>-8</sup> W/m <sup>2</sup> .K <sup>4</sup> )
$T_g$	Gas temperature (K)
$T_{p_i}$	Particle temperature (K)
$U_i$	Superficial velocity (m/s)
$V_j$	Product yield (g/g <sub>f</sub> )
$V_j^*$	Ultimate product yield (g/g <sub>f</sub> )
$W_{i,0}$	Initial mass flow rate (g/s)
$\omega_{coal_j}$	Reference coal composition in terms of C, H and O (-)
$x_{i,j}$	Mass fraction of $i$ in $j$ (-)
$y_i$	Mole fraction of $i$ in the gas phase (-)
$z$	Reactor height (m)

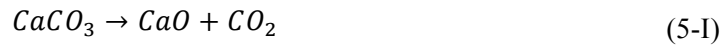
Sub-/Superscripts:

0	Initial	$h$	Hard plastic
$c$	Coal	$m$	Plastic (either $h$ or $s$ )
$d$	Diffusion layer	$p$	Particle
$f$	Fiber	$s$	Soft plastic
$g$	Gas	$wt$	Mass

## 5.1 Introduction

The use of coal, which currently provides 40% of the world's electricity needs, has never stopped increasing and the forecasts indicate that, unless a dramatic policy action occurs, this trend is expected to continue in the future (International Energy Agency, 2014). In the United States, for example, more than 30% of the electricity is produced from coal power plants. The great majority of those power plants use pulverized coal boilers (PCB), which were mostly built in the 1980's (Campbell, 2013). Due to the coal's intrinsic sulfur content, coal combustion is a major source of SO<sub>2</sub> emissions, which are greatly damageable for the environment as they can cause acid rain and fine particles emissions.

Up to date, different desulfurization technologies are commercially available, varying in complexity, effectiveness and cost. The most commonly used is wet scrubbing with a SO<sub>2</sub> removal efficiency above 95%, but it presents serious problems of waste material disposal and high investment and operating cost (Belosevic et al., 2015; Niu et al., 2011). Co-firing of coal and sorbent could be an affordable alternative (Cheng et al., 2003); its efficiency is up to 40%, or higher, while the investments are much lower: sorbent blending costs, compared with wet scrubbers, are only of about 15% for the entire installation (Belosevic et al., 2015). Due to its large availability and its low cost, the sorbent generally considered for co-firing is limestone (CaCO<sub>3</sub>), which reacts with SO<sub>2</sub> to produce CaSO<sub>4</sub>. At high temperature, CaCO<sub>3</sub> decomposes into calcium oxide and carbon dioxide through a process called calcination:



Calcination produces highly porous particles of CaO: the molar volume of CaCO<sub>3</sub> is around 36.9 cm<sup>3</sup>/mol and that of CaO is around 16.9 cm<sup>3</sup>/mol (Anthony and Granatstein, 2001) and since the particle size is not affected by calcination, this can only mean increased pore sizes (Àvila et al., 2012). The calcium oxide formed can then interact with SO<sub>2</sub> to form calcium sulfate:



Since the molar volume of CaSO<sub>4</sub> is around 46cm<sup>3</sup>/mol (Anthony and Granatstein, 2001), the sorbent particles experience loss of porosity and pore blockage as the sulfurization reaction proceeds (Adanez et al., 1997).

Ordinary limestone used at a Ca/S ratio of 2 to 3 yields SO<sub>2</sub> reduction efficiencies of 70-90% in fluidized-bed combustors with furnace temperature of 800-1000°C; but they give a lower SO<sub>2</sub> reduction efficiency of 25-50% in PCB at 1000-1600°C (Cheng et al., 2009). The higher contact time between gas and sorbent and the lower temperature associated with a lesser extent of sintering in fluidized bed boilers allows higher SO<sub>2</sub> reduction. Furthermore, the sulfurization product, CaSO<sub>4</sub> scarcely decomposes below 1050°C and only gives decomposition percentage of 13wt% at 1150°C. However, it increases to 57wt% at 1200°C and reaches 96wt% at 1300°C (Cheng et al., 2003). CaSO<sub>4</sub> may therefore decompose significantly in the high temperature regions of pulverized coal boilers.

There are ways to improve sulfur capture efficiency of sorbent co-firing while minimizing the amount of sorbent injected in the boiler. One of them is to tailor the sorbent injection so that it is injected at lower temperature (Goots et al., 1992). Another is to use hydrated lime which is perceived to be more reactive towards SO<sub>2</sub> due to the increased surface area and porosity of its calcinations product (Özyuguran and Ersoy-Meriçboyu, 2012).

Similarly to coal blending, another solution to reduce SO<sub>2</sub> emissions is to partially substitute coal with waste-derived fuel, as non-recyclable municipal solid wastes (MSW) are readily available. Since MSW generally contain a biogenic fraction, waste derived fuel are considered partially renewable and their combustion partially CO<sub>2</sub> neutral (Dunnu et al., 2009). Furthermore, their very low sulfur content ensures, when co-fired with fossil fuels in existing boiler, lower SO<sub>2</sub> emissions. Co-firing of waste derived fuel in existing power plant is also sound from the point of view of waste utilization efficiency, as the electricity efficiency of existing coal power plant is more than 40% (Campbell, 2013), while that of MSW incinerator is limited to 13-24% by incombustible and water (Kaplan et al., 2009). Depending on the waste source and the production scheme, several types of waste derived fuel are defined: Refuse Derived Fuel (RDF), Solid Recovered Fuel (SRF) and Engineered Fuel (EF).

In this study, SO<sub>2</sub> emissions obtained by co-combustion of an Engineered Fuel developed by the company Accordant Energy is compared to SO<sub>2</sub> emissions obtained by CaCO<sub>3</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> co-feeding in a novel reactor reproducing the combustion environment of a PCB. SO<sub>2</sub> emissions variations with injection temperature and air feeding pattern, more precisely air staging or over fire air (OFA), a widely used method to reduce NO<sub>x</sub> emissions in PCB, are evaluated. The flame

temperature and the air feeding pattern are both characteristics that change from one boiler to another and need to be studied to ensure robustness of the SO<sub>2</sub> emissions reduction methods proposed. Finally, in order to describe the combustion behaviour of the different species in the combustion chamber, a model was developed.

## 5.2 Experimental

### 5.2.1 Pilot-scale combustion reactor (CR)

To study the SO<sub>2</sub> emissions resulting from pulverized coal combustion in the presence of calcium-based sorbent or waste-derived fuel, a novel entrained flow reactor has been designed and built at Polytechnique Montreal (Canada). Picture and representation of the reactor and its instrumentation are given in Figure 5-1. This combustion reactor (CR) is composed of a lower part of 2.25 meter long, made of refractories surrounded by stainless steel, and an upper part of 2 meter long, that is a stainless steel tube surrounded by insulation. The CR inside diameter is the same in both parts and equals 2 inches. On the whole 4.25 meter high of the CR, ports are available at least every 10 cm for temperature or pressure measurement, for feeding, sampling, etc.

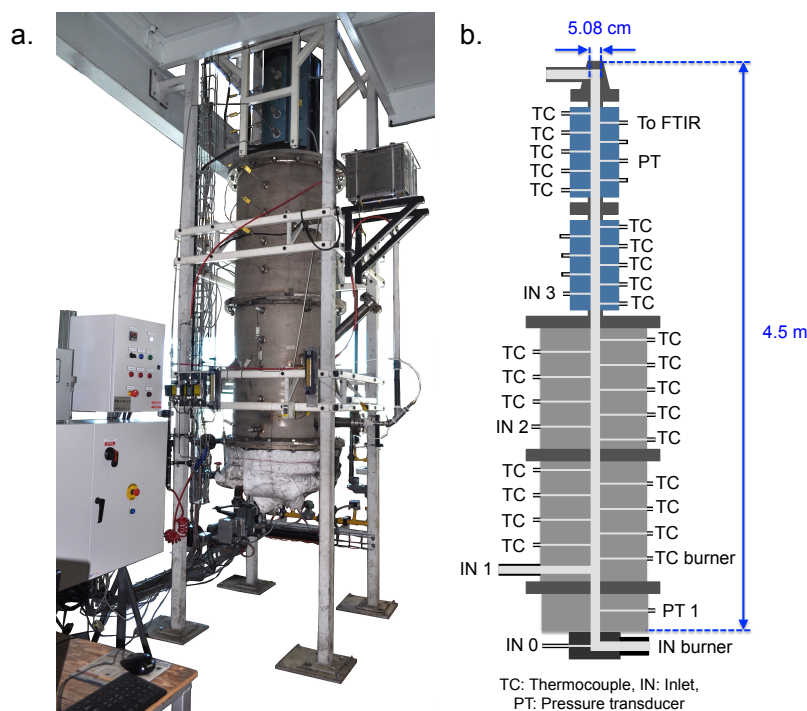


Figure 5-1: Combustion reactor, a. picture, b. CR's instrumentation.



This reactor is operated in two alternate phases. The first one involves the heating of the CR by a natural gas burner located at the bottom of the reactor, and the second one involves the experiments themselves, done without natural gas injection but with feeding of the coal mix under study. When the temperature at the injection point is as low as 1000°C, or when the feeder is empty, the natural gas burner is turned on again, going back to phase one.

### 5.2.2 Fuel characteristics

The tests were performed with a bituminous coal of 44µm average diameter whose properties are given in Table 5-1.

Tableau 5-1: Fuel properties.

	<i>Proximate analysis (±5%),</i> wt%				<i>Ultimate Analysis (±0.01%),</i> wt%					<i>EDXRF (±5%),</i> wt%			<b>HHV, MJ/kg</b>
	<b>WC</b>	<b>VM</b>	<b>FC</b>	<b>Ash</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ca</b>	<b>Na</b>	
Coal	2.6	35.7	51.6	10.1	71.49	4.76	1.76	8.47	1.40	0.04	0.13	0.03	28.85
ReEF™ 70%F	1.4	84.2	12.0	2.4	58.94	8.53	0.20	28.33	0.17	0.062	1.65	<1	26.64
ReEF™ 80%F	1.0	82.5	14.1	2.4	55.57	7.72	0.22	32.87	0.20	0.047	1.72	<1	23.71
ReEF™ 90% F	2.8	85.3	10.9	1.0	51.99	7.02	0.23	36.71	0.25	0.039	1.60	<1	21.98

The sorbents used were ground calcium carbonate of median particle size of 3µm and hydrated lime of median particle size of 2µm, both from the Mississippi Lime Company (U.S.A). Combustion tests have been performed for molar ratios between calcium from the sorbent and sulfur from the coal (called Ca/S ratio) of 1, 2 and 2.5 for CaCO<sub>3</sub> and 1, 2 and 3.5 for Ca(OH)<sub>2</sub>.

The waste derived fuel used in this study was developed and processed by the company Accordant Energy LLC®, formerly known as ReCommunity Inc. To produce this fuel, called ReEF™ or ReEngineered feedstock™, the non-recyclable waste stream was separated into waste fibers (paper, cardboard, wood and some textiles), waste hard plastics (HDPE, PS and PVC) and waste soft plastics (LDPE and LDPP). These different waste categories are then combined, their shares depending on the heating value needed for the end-use, and on the availability of each of the fractions. Further details on ReEF™ production are available in Bai (2013). In the present study, ReEF™ composed of 70%w, 80%w and 90%w fibers, with the balance being equal amounts of hard plastic and soft plastic, were tested. Their properties are given in Table 5-1. It can be seen that the chlorine content increases with the plastic fraction, but is quite low compared to typical RDF and SRF, as it is close to that of coal. This is the result of a plastic thermal

treatment process, a unique feature of ReEF™ production compared to generic RDF and SRF. For co-combustion tests, the ReEF™ weight fraction in the feed was tailored to equal a 20% energy fraction. Finally, SEM analysis identified that the ReEF™ is composed of distinct fibers and plastics particles, the fiber particles being of bigger size than the plastic particles, with a respective 400µm versus 110µm sphere equivalent diameter (see Chapter 6 for more details).

### 5.2.3 Combustion conditions in the CR

The combustion conditions tested are given in Table 5-2. In all the tests, part of the airflow was injected from the bottom of the CR (IN 0 in Figure 5-1b), and part from the side, along with the coal mixes (IN 1 in Figure 5-1b). More precisely, an 80L/min airflow carried the solid from the wall of the reactor to the center through a 1.5 inches OD tube at 40.6cm above the burner. In order to evaluate the effect of air staging on the emissions, the air injection was partly injected from the bottom of the reactor and with the solid feed, and partly injected at 76cm above the injection point (IN 2 in Figure 5-1b).

The flue gas was analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) with a MKS MultiGas™ 2030 analyzer and the variations in emissions of CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> were recorded. The gas was sampled at 3.51m above the coal injection point (To FTIR in Figure 5-1b).

In all tests, coal and sorbent and coal and ReEF™ were premixed manually, before being fed to the feeder. The coal feeder, a Schenck AccuRate 300, was calibrated based on the CO<sub>2</sub> emissions at the exit of the CR. This was assumed accurate considering that a very high combustion efficiency (>99.9%) was obtained for all experiments.

The combustion conditions tested were adjusted so that the CO<sub>2</sub> concentration at the exit of the reactor was close to 11%vol. These conditions allowed the temperature at the bottom of the reactor to be maintained above 1200°C, reaching up to 1400°C in certain tests.

Tableau 5-2: Combustion conditions tested.

Parameters	Conditions
Coal feed, g/min	15 – 45
Total air flow (20°C), l/min	260 – 550
Gas average residence time, s	0.25 – 0.65
Injection Temperature, °C	1200 – 1400
OFA, %vol	0, 20

As shown in Table 5-2, the gas average residence time was below 1s, which is shorter than average gas residence time of typical industrial pulverized coal boiler. The contacting mode between particles and between gas and particles, however, was similar; contrary to fluidized bed experiments where particles and gas mixing and contact time are greatly enhanced.

### 5.3 Combustion model

In order to describe the behavior of coal, limestone, ReEF<sup>TM</sup> and gases inside the CR, a combustion model was developed. This model combined a simple hydrodynamic model with almost 30 chemical reactions in parallel and in series. Its inputs are the coal, sorbent and waste derived fuel feed rates, compositions and particle sizes, the airflows, and the gas temperature measured at different height in the reactor. This model was solved in Matlab R2014a.

#### 5.3.1 Hypothesis

Because of the CR geometry, the first hypothesis was that its hydrodynamic was close to plug flow. To verify the validity of this hypothesis, a residence time distribution analysis was performed at ambient temperature, for gas velocity typical of a 1s residence time in the reactor. The outlet tracer profiles measured at the center and at the wall of the CR did not present any significant differences. Furthermore, the shape of the inlet and outlet concentration-time curves were very similar, with the latter shifted around 1 s to the left, confirming the hypothesis of a plug flow reactor.

The other hypotheses that were made to build the model included that:

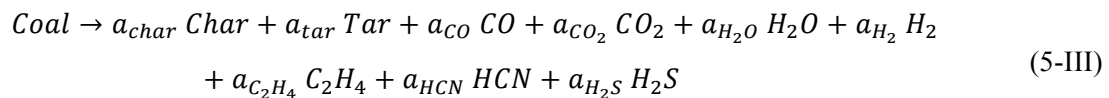
- the coal and sorbent particles were small enough for particle temperature to be considered as uniform (Authier et al., 2014). This was realistic considering the Biot number is lower than 0.1;
- the sorbent particles travel at the same velocity as the coal particles;
- the gases behaved according to the ideal gas law;
- the reactions occurred in steady state;
- the solid particles were considered spherical with a constant diameter, no effect of swelling, shrinkage or breakage (Authier et al., 2014);
- all sulfur in the char was directly oxidized to SO<sub>2</sub> (Müller et al., 2013);
- the water in the coal and the ReEF<sup>TM</sup> evaporated instantly as soon as the coal was injected in the CR.

### 5.3.2 Reaction rates

The kinetic model was built using elementary and global reaction rates taken from the scientific literature.

#### 5.3.2.1 Coal devolatilization

As soon as coal particles are in a high temperature environment, they devolatilize forming char and several gas species:



with  $a_i$  the stoichiometric coefficients (mol<sub>i</sub>/g<sub>coal, daf</sub>).

In order to evaluate the above stoichiometric coefficients, as well as the kinetic parameters, the model developed by Maffei et al. (2013) was used. This model is based on the idea that every coal can be modeled by the linear combination of three references coals, based on their respective composition, and so can the stoichiometric coefficients:

$$a_i = (100 - N\% - S\%) \sum_{j=1}^3 \frac{\omega_{coalj}}{M_{coalj}} \beta_{i,j} \quad (5-1)$$

with N% and S% the dry ash free (daf) nitrogen and sulfur content of the coal studied,  $\omega_{coalj}$  the reference coal distribution,  $M_{coalj}$  the reference coal molecular weight (g/mol) and  $\beta_i$  the stoichiometric coefficient of the species  $i$  produced by the devolatilization of the reference coal  $j$ . The resulting parameters for the coal under study are given in Table 5. The same method allowed the evaluation of the tar composition reaching  $C_{12.55}H_{10.68}O_{0.36}N_{0.44}S_{0.12}$ .

Finally, the kinetic parameters were derived from the coal dry ash free carbon content by the following expressions:

$$A_{vol} = 10^{22.1-0.067 C\%} \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (5-2)$$

$$E_{vol} = 5.67 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{C\%}{6.35}\right) + 55\,653 \left(\frac{J}{mol}\right) \quad (5-3)$$

The resulting kinetic parameters for the coal under study were  $A_{vol}=4.07 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$  and  $E_{vol}=5.79 \times 10^4 \text{ J/mol}$ .

### 5.3.2.2 Gas phase reactions

The gas phase reactions considered in this model are based on the work of Förrsch et al. (1998), He et al. (2004), Liu et al. (2012), Mitchell and Tarbell (1982) as well as Taniguchi et al. (2002). All reactions and reaction rates taken into account in the model are summarized in Table 5-3. In these rates, the nomenclature used is the following:  $T_{pc}$ ,  $T_{pf}$ ,  $T_{ph}$  and  $T_{ps}$  are the particle temperatures of the coal, fibers, hard plastic and soft plastic particles respectively (K),  $T_g$  is the gas phase temperature (K),  $C_i$  is the molar concentration of species  $i$  (mol/m<sup>3</sup>),  $C_{i,wt}$  is the mass concentration of  $i$  (g/m<sup>3</sup>),  $M_i$  is the molar mass of  $i$  (g/mol),  $x_{i,j}$  is the mass fraction of  $i$  in specie  $j$  (-),  $y_i$  is the molar fraction of  $i$  in the gas phase,  $C_{tot}$  is the total concentration of the gas phase (mol/m<sup>3</sup>) and  $p_i$  is the partial pressure of  $i$ .

Tableau 5-3: Reactions, rates expression and kinetic parameters used in the combustion model.

	Reaction	Rate expression	Source
I	See section 5.3.2.1	$r_I = 4.07 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{2.42 \times 10^5}{RT_p}\right) C_{coal,wt}$	Maffei et al. (2013)
II	$C_x H_y O_z \rightarrow (x''-z'') C_{soot} + \frac{y''}{2} H_2 + z'' CO$	$r_{II} = 5.02 \times 10^8 \exp\left(-\frac{2.39 \times 10^4}{T_g}\right) C_{tar}$	Förtsch et al. (1998)
III	$C_x H_y O_z \rightarrow \left(x''-z''-\frac{y''}{2}\right) C_{soot} + \frac{y''}{4} C_2H_4 + z'' CO$	$r_{III} = 5.42 \times 10^4 \exp\left(-\frac{1.21 \times 10^4}{T_g}\right) C_{tar}$	Förtsch et al. (1998)
IV	$C_x H_y O_z + \frac{(x''-z'')}{2} O_2 \rightarrow \frac{y''}{2} H_2 + x'' CO$	$r_{IV} = 3.8 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{6.67 \times 10^3}{T_g}\right) C_{tar} C_{O_2}$	Förtsch et al. (1998)
V	$S_{tar} + O_2 \rightarrow SO_2$	$r_V = r_{IV} \frac{M_{tar}}{M_s} x_{S,tar}$	Inspired from He et al. (2004)
VI	$C_2H_4 + 2 H_2O \rightarrow 2 CO + 4 H_2$	$r_{VI} = 4.4 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{1.51 \times 10^4}{T_g}\right) C_{C_2H_4} C_{H_2O}$	Förtsch et al. (1998)
VII	$CO + 0.5 O_2 \rightarrow CO_2$	$r_{VII} = 1.3 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{1.51 \times 10^4}{T_g}\right) C_{CO} C_{O_2}^{0.5} C_{H_2O}^{0.5}$	Förtsch et al. (1998), Huilin et al. (2000) and Mitchell and Tarbell (1982)
VIII	$H_2 + 0.5 O_2 \rightarrow H_2O$	$r_{VIII} = 10^{14} \exp\left(-\frac{4.2 \times 10^4}{RT_g}\right) y_{H_2} y_{O_2} C_{tot}$	Liu et al. (2012)
IX	$C_2H_4 + 2 O_2 \rightarrow 2 CO + 2 H_2O$	$r_{IX} = 2.33 \times 10^{11} T^{0.5} \exp\left(-\frac{10^5}{RT_g}\right) y_{C_2H_4} y_{O_2} C_{tot}$	Liu et al. (2012)
X	$C_2H_4 + 1.5 O_2 \rightarrow CO + 2 H_2O$	$r_X = -4.4 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{1.26 \times 10^5}{RT_g}\right) y_{CH_4} y_{O_2}^{1.25} C_{tot}$	Liu et al. (2012)
XI	$HCN + 0.5 O_2 + H_2 \rightarrow NH_3 + CO$	$r_{XI} = 1.94 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{3.95 \times 10^4}{T_g}\right) y_{HCN} y_{O_2} C_{tot}$	Förtsch et al. (1998)
XII	$NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O + 0.5 H_2$	$r_{XII} = \frac{3.48 \times 10^{20} \exp\left(-\frac{4.18 \times 10^5}{RT_g}\right) y_{NH_3} y_{O_2}}{1 + 6.90 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{1.76 \times 10^5}{RT_g}\right) y_{O_2}} C_{tot}$	Mitchell and Tarbell (1982)
XIII	$NH_3 + NO \rightarrow N_2 + H_2O + 0.5 H_2$	$r_{XIII} = 6.22 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{2.30 \times 10^5}{RT_g}\right) y_{NH_3} y_{NO} C_{tot}$	Mitchell and Tarbell (1982) and Taniguchi et al. (2002)
XIV	$NO + C_2H_4 \rightarrow 2 HCN + H_2O$	$r_{XIV} = 9.2 \times 10^4 \exp\left(-\frac{9.46 \times 10^3}{T_g}\right) y_{NO} y_{C_2H_4} C_{tot}$	Förtsch et al. (1998) and He et al. (2004)
XV	$NO + C_{soot} \rightarrow 0.5 N_2 + CO$	$r_{XV} = 4.47 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{9.65 \times 10^3}{T_g}\right) p_{NO} A_s$	Förtsch et al. (1998) and He et al. (2004)
XVI	$NO + C_{char} \rightarrow 0.5 N_2 + CO$	$r_{XVI} = 4.18 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{1.75 \times 10^4}{T_g}\right) p_{NO} A_c$	Förtsch et al. (1998) and He et al. (2004)
XVII	$NO + 0.25 C_2H_4 \rightarrow 0.5 CO + 0.5 H_2O + 0.5 N_2$	$r_{XVII} = 2.7 \times 10^6 \exp\left(-\frac{7.87 \times 10^3}{RT_g}\right) y_{NO} y_{C_2H_4} C_{tot}$	Liu et al. (2012)
XVIII	$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$	$r_{XVIII} = 10^{13} \exp\left(-\frac{6.81 \times 10^4}{RT_g}\right) y_{N_2} (y_{O_2} \rho_g)^{0.5} C_{tot}$	Förtsch et al. (1998), He et al. (2004) and Liu et al. (2012)
XIX	$H_2S + 0.25 O_2 \rightarrow 0.5 H_2O + SH$	$r_{XIX} = 1.45 \times 10^9 \exp\left(-\frac{6.6 \times 10^3}{RT_g}\right) C_{O_2} C_{H_2S}$	Merryman and Levy (1967)
XX	$SH + 0.75 O_2 \rightarrow SO + 0.5 H_2O$	$r_{XX} = 4.25 \times 10^{11} T_g^{0.7} \exp\left(-\frac{1.03 \times 10^3}{RT_g}\right) C_{SH} C_{O_2}$	Zhou et al. (2013)
XXI	$SO + 0.5 O_2 \rightarrow SO_2$	$r_{XXI} = 5.25 \times 10^8 \exp\left(-\frac{1.93 \times 10^4}{RT_g}\right) C_{SO} C_{O_2}$	Merryman and Levy (1967)

XXII	$Char + O_2 \rightarrow CO_2$	$r_{XXII} = \frac{K_s K_d}{K_s + K_d} p_{O_2} \frac{A_c}{M_{char}}$	Baum and Street (1971) and Mitchell and Tarbell (1982)
XXIII	$Soot + O_2 \rightarrow CO_2$	$r_{XXIII} = \frac{3.05 \exp\left(-\frac{2.9 \times 10^4}{T_g}\right) p_{O_2}^2 A_s}{1 + 3.1 \exp\left(-\frac{2.93 \times 10^4}{T_g}\right) p_{O_2}^2 M_c}$	Förtsch et al. (1998)
XXIV	$CaO + SO_2 + 0.5 O_2 \rightarrow CaSO_4$	$r_{XXIV} = \frac{\eta}{\rho_{CaO}} 1.89 \times 10^5 \exp\left(-\frac{\gamma C_{CaSO_4}}{C_{CaO,wt_0}}\right) \exp\left(-\frac{5.94 \times 10^4}{RT}\right) C_{SO_2} C_{CaO,wt_0}$	Borgwardt (1970)
XXV	See section 5.3.2.5	$r_{XXV} = -C_{fiber,wt_0} \sum_j r_{vol,j}$ with $r_{vol,j} = 20 \times 10^3 \exp\left(-\frac{50 \times 10^3}{RT_{p_f}}\right) (V_j^* - V_j)$	Hajaligol et al. (1982), Nunn et al. (1985) and Wang et al. (2014)
XXVI	See section 5.3.2.5	$r_{XXVI}, r_{XXVII} =$	Deeg et al. (2007)
XXVII		$C_{m,wt_{sol}} \frac{\Delta Q_m}{\Delta h_{melt_m} W_{m0}} \pi d_{p_m}^2 N_{p_m} \Phi(T_{p_m} - T_{melt_m})$ with $m$ either $h$ or $s$	
XXVIII	See section 5.3.2.5	$r_{XXVIII}, r_{XXIX}$	Deeg et al. (2007)
XXIX		$= C_{m,wt_{liq}} \frac{\Delta Q_m}{\Delta h_{dec_m} W_{m0}} \pi d_{p_m}^2 N_{p_m} \Phi(T_{p_m} - T_{dec_m})$	

### 5.3.2.3 Char and soot oxidation

In presence of oxygen, the char produced by the coal devolatilization is oxidized, as expressed by reaction XXII (see Table 5-3). The corresponding rate combines surface reaction and diffusion coefficients,  $K_s$  and  $K_d$  respectively, which are defined as:

$$K_s = 8.71 \times 10^6 \exp\left(-\frac{3.57 \times 10^4}{RT_p}\right) \quad (5-4)$$

$$K_d = \frac{D_{O_2} M_{char} \varphi}{R \frac{d_{p_{char}}}{2} T_d} \quad (5-5)$$

with  $D_{O_2}$  the diffusion coefficient of oxygen ( $m^2/s$ ),  $D_{O_2} = D_{O_2,0} \frac{P_0}{P} \left(\frac{T_g}{T_0}\right)^{1.75}$ ,  $\varphi$  the mechanism factor (equals 1 when CO is formed at the surface),  $R$  the ideal gas constant,  $d_{p_{char}}$  the char particle diameter (considered constant) and  $T_d$  the diffusion layer temperature ( $T_d = \frac{T_p + T_g}{2}$ ).

Moreover, in  $r_{XXII}$ ,  $p_{O_2}$  is the oxygen partial pressure in the bulk gas,  $M_{char}$  is the molar mass of char and  $A_c$  is the total external surface area of the char particles per reactor volume unit ( $m^2/m^3$ ) and is defined as  $A_c = S_{ac} C_{char} M_c$ , with  $S_{ac}$  the total external surface area per unit mass of char particles ( $m^2/g$ ) and  $C_{char}$  the char molar concentration in the gas phase.

As char, in presence of oxygen soot is oxidized according to reaction XXIII (see Table 5-3), with a reaction rate function of  $A_s$  the total external area of soot particles per unit reactor volume ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ), expressed as  $A_s = S_{as}C_{soot}M_C$  with  $S_{as}$  the total external surface area per unit mass of soot particles ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Parameters of both reaction rates XXII and XXIII are summarized in Table 5-4.

Tableau 5-4: Parameters for the oxidation rate of char and soot and the sulfurization rate of CaO.

Parameter	Value	Unit	Source
$S_{ac}$	100	$\text{m}^2/\text{g}$	Østberg et al. (1998)
$D_{O_2,0}$	$3.13 \times 10^{-4}$	$\text{m}^2/\text{s}$	Baum and Street (1971)
$P_0$	101300	Pa	Baum and Street (1971)
$T_0$	1500	K	Baum and Street (1971)
$\varphi$	1	-	Mitchell and Tarbell (1982)
$S_{as}$	120	$\text{m}^2/\text{g}$	Förtsch et al. (1998)
$\eta$	1	-	Borgwardt (1970)
$\rho_{CaO}$	3300	$\text{kg}/\text{m}^3$	Belosevic et al. (2015)

### 5.3.2.4 Limestone sulfurization

As described in the introduction, once limestone particles are injected in a high temperature environment ( $>900^\circ\text{C}$ ), they undergo calcination. Due to the high temperature in the CR, the calcination of the limestone can be assumed to occur instantly (Belosevic et al., 2015). In presence of  $\text{SO}_2$ , the resulting CaO can take parts in a sulfurization reaction, described by reaction XXIV in Table 5-3. The simple sintering and calcination model of Borgwardt (1970) was used to evaluate the rate of  $\text{SO}_2$  absorption,  $r_{\text{XXIV}}$  in Table 5-3, where  $\eta$  is the effectiveness factor ( $=1$  for  $d_p < 50\mu\text{m}$ ),  $\rho_{CaO}$  the density of calcium oxide particles and  $\gamma$  an empirical coefficient function of particle size (g/mol). The term  $\exp\left(-\frac{\gamma C_{CaSO_4}}{C_{CaO,wt_0}}\right)$  expresses that with the increase in sulfate loading, the sulphurization reaction rate is decreasing, which account for limitations due to pore plugging. Based on data from Borgwardt (1970)  $\gamma$  can be evaluated for every particle size  $d_p$  ( $\mu\text{m}$ ) by  $\gamma = 0.212 d_p + 192$ . The other parameters are given in Table 5-4.



### 5.3.2.5 ReEF™ devolatilization and combustion

As mentioned in Section 5.2.2, the ReEF™ waste fraction is composed of a controlled mixture of fibers, soft plastics and hard plastics. In Chapter 3, we were able to show that its thermal degradation could be modeled by the combination of the independent degradation of each ReEF™ component. Therefore, no mention of ReEF™ particles themselves will be made in the rest of the model, rather the independent study of fibers, hard plastic and soft plastic particles. Furthermore, because of the uncertainty of the exact composition of each plastic fraction, it was decided to model the hard plastics as pure high-density polyethylene (HDPE) particles and the soft plastics as pure polypropylene (PP) particles. This way, it is considered that all the char and ashes of the ReEF™ come from the fiber fraction. Based on the fraction of HP and SP in the ReEF™, and on the ReEF™ proximate and elemental analysis, the fibers C, H, N and O content, as well as its fixed carbon, and volatiles content was evaluated, and was quite close to that of the fibers alone given in Chapter 3.

#### 5.3.2.5.1 Fibers devolatilization rate

The fiber fraction of the ReEF™ consists mainly of waste papers, cardboards, wood and textiles materials, which thermal degradation process is that of biomass. The biomass devolatilization model used in this study was reported by Hajaligol et al. (1982) and by Nunn et al. (1985) and was chosen because of the complete description of the devolatilization product's distribution. It is given at  $r_{XXV}$  in Table 5-3. It is a single-step first-order reaction based on the evolution of the products yield  $V_j$  (g/g<sub>f</sub>), up to the ultimately available yield  $V_j^*$ . The ultimate yields of the different species are summarized in Table 5-5, along with that of coal.

The utilization of the kinetic parameters developed by Nunn et al. (1985) gave poor results. Therefore, the devolatilization rate measured by Wang et al. (2014) in a drop tube furnace at high temperature and at short residence times was used, and is the one given in Table 5-3.

Originally, the biomass devolatilization model didn't account for the nitrogen content of the biomass. Zhou et al. (1997) reported that NH<sub>3</sub> appeared to be the dominant nitrogenous gas species produced during the pyrolysis of biomass. Therefore, in this work, it is considered that the whole nitrogen content of the fibers is emitted as NH<sub>3</sub>. Finally, in order to complete the mass

balance, the tar ultimate yield and molar composition were evaluated from the fibers elemental composition, reaching  $C_{0.028}H_{0.036}O_{0.014}$ .

Tableau 5-5: Product yields of coal and fibers thermal decomposition's.

<b>Products</b> <b>Yields (g/g<sub>daf</sub>)</b>	<b>Coal</b> (Maffei et al., 2013)	<b>Fibers</b> (Nunn et al., 1985)
Char	0.540	$7.03 \times 10^{-2}$
Tar	0.225	0.602
CO	0.102	0.171
CO <sub>2</sub>	$4.12 \times 10^{-3}$	$5.97 \times 10^{-2}$
H <sub>2</sub> O	$9.86 \times 10^{-3}$	$5.14 \times 10^{-2}$
H <sub>2</sub>	$2.67 \times 10^{-2}$	$1.16 \times 10^{-2}$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$6.88 \times 10^{-2}$	$1.17 \times 10^{-2}$
CH <sub>4</sub>	–	$1.91 \times 10^{-2}$
HCN	$4.29 \times 10^{-3}$	–
NH <sub>3</sub>	–	$3.61 \times 10^{-3}$
H <sub>2</sub> S	$3.09 \times 10^{-3}$	–

#### 5.3.2.5.2 Hard plastic and soft plastic devolatilization rate

The decomposition of the plastic fraction of the ReEF<sup>TM</sup> is modeled as a heat transfer controlled process, as proposed by Deeg et al. (2007). This includes first an inert heating of the plastic particle up to its melting temperature. Once the melting temperature is reached, the plastic particle melts, forming a liquid droplet, which is further heated up to the decomposition temperature. Wey and Chang (1995) measured the surface temperature of plastic particles during incineration and observed a constant temperature around 485°C for both HDPE and PP particles. Therefore, in the model, the decomposition of the plastic particles happens at that constant temperature. Finally, in presence of oxygen, the vapor phase produced from the plastic decomposition is considered to burn instantaneously and to form CO and H<sub>2</sub>O. The hypothesis of thermal decomposition as controlling mechanism was also suggested by Panagiotou and Levendis (1994). The solid decomposition rate  $r_{XXVI}$  and  $r_{XXVII}$ , as well as the melt decomposition rate  $r_{XXVIII}$  and  $r_{XXIX}$  are given in Table 5-3. In these expressions,  $m$  denotes the plastic type, either hard plastic ( $h$ ) or soft plastic ( $s$ ),  $C_{m,wt_{sol}}$  and  $C_{m,wt_{liq}}$  are the mass concentration of the solid and the melted polymer respectively ( $g/m^3$ ),  $\Delta Q_m$  the heat flux to the particle ( $W/m^2$ ),  $\Delta h_{melt_m}$  and  $\Delta h_{dec_m}$  the heat of melting and of decomposition ( $J/g$ ),  $W_{m0}$  the mass flow rate of the plastic type  $m$  entering the reactor ( $g/s$ ),  $d_{p_m}$  the plastic particle diameter

(m),  $N_{pm}$  the flow rate of particles of  $m$  entering the reactor ( $s^{-1}$ ) and  $\Phi$  a step function. Knowing the particle diameter and the inlet mass flow rate of each plastic types, the number of particles entering the reactor per second can be evaluated as  $N_{pm} = \frac{W_{m0}}{\rho_{pm} \frac{\pi d_{p0m}^3}{6}}$ . The heat flux to the particle,  $\Delta Q_m$  is evaluated as:

$$\Delta Q_m = h_m (T_{gm} - T_{pm}) + \varepsilon_m \sigma (T_{gm}^4 - T_{pm}^4) \quad (5-6)$$

and the step function  $\Phi$  is expressed as:

$$\Phi(n) = \begin{cases} 0, & n < 0 \\ 1, & n \geq 0 \end{cases} \quad (5-7)$$

The temperature and heat of melting and decomposition of the hard and soft plastics are summarized in Table 5-6 and their thermal parameters are given in Table 5-7.

Tableau 5-6: Plastics melting and decomposition parameters.

	$T_{melt}$ (°C)	$\Delta h_{melt}$ (J/g)	$T_{dec}$ (°C)	$\Delta h_{dec}$ (J/g)
<b>Hard Plastic</b>	134	218	485	920
<b>Soft Plastic</b>	163	80	485	1310
<b>Reference</b>	Bockhorn et al. (1999c)	Stoliarov and Walters (2008)	Wey and Chang (1995)	Stoliarov and Walters (2008)

### 5.3.3 Initial conditions and resolution

Plug flow reactor models are generally expressed in terms of the evolution of molar flow rate  $F$  (mol/s) along the reactor height  $z$  (m). In this case, however, because of their particle size and density, the different solid particles have different slip velocities, and, to take that into account, the model has to be written in terms of concentrations  $C_i$  (mol/m<sup>3</sup>):

$$\frac{dF_i}{dz} = S_f \sum_j \alpha_{i,j} r_j \quad (5-8)$$

$$\text{and } F_i = C_i U_i S_f \quad (5-9)$$

$$\rightarrow \frac{dF_i}{dz} = \frac{dC_i}{dz} U_i S_f + C_i \frac{dU_i}{dz} S_f \quad (5-10)$$

$$\rightarrow \frac{dC_i}{dz} = \frac{1}{U_i} \left( \sum_j \alpha_{i,j} r_j - C_i \frac{dU_i}{dz} \right) \quad (5-11)$$

with  $U_i$  the species velocity in the reactor (m/s),  $S_f$  the reactor transversal surface area (m<sup>2</sup>),  $\alpha_{i,j}$  the stoichiometric coefficient of species  $i$  in reaction  $j$  (-) and  $r_j$  the reaction rate of reaction  $j$  (mol/m<sup>3</sup>.s). Therefore, to evaluate the devolatilization profile of the particles along the reactor, the following balance equations are solved:

$$\frac{dT_g}{dz} = 4p_1 z^3 + 3p_2 z^2 + 2p_3 z + p_4 \quad (5-12)$$

$$\frac{dT_{p_i}}{dz} = \frac{1}{U_{p_i}} \frac{6}{d_{p_i} \rho_{p_i} c_{p_i}} \left( h_i (T_g - T_{p_i}) + \varepsilon_i \sigma (T_g^4 - T_{p_i}^4) \right) \quad (5-13)$$

$$\frac{dU_g}{dz} = \frac{Q_{in}}{S_f T_{in}} \frac{dT_g}{dz} \quad (5-14)$$

$$\frac{dU_{p_i}}{dz} = \frac{dU_g}{dz} - \frac{1}{U_{p_i}} \left( g \left( 1 - \frac{\rho_g}{\rho_{p_i}} \right) - \frac{3}{4} C_{d_i} \frac{\rho_g}{\rho_{p_i}} \frac{(U_g - U_{p_i})^2}{d_{p_i}} \right) \quad (5-15)$$

$$\frac{dC_{w_i}}{dz} = \frac{1}{U_{p_i}} \left( -r_{dec_i} - \frac{dU_{p_i}}{dz} C_{w_i} \right) \quad (5-16)$$

$$\frac{dC_i}{dz} = \frac{1}{U_i} \left( \sum_j \alpha_{i,j} r_j - C_i \frac{dU_i}{dz} \right) \quad (5-17)$$

$$\frac{dV_j}{dz} = \frac{r_{vol,j}}{U_{p_f}} \quad (5-18)$$

with  $U_g$  the gas velocity (m/s),  $U_{p_i}$  species  $i$  particle velocity (m/s),  $d_{p_i}$  species  $i$  particle diameter (m),  $c_{p_i}$  species  $i$  thermal capacity (J/kg.K),  $h_i$  species  $i$  heat transfer coefficient (W/m<sup>2</sup>.K),  $T_g$  the gas temperature (K),  $\varepsilon_i$  species  $i$  emissivity,  $\sigma$  Stefan-Boltzmann constant (5.67x10<sup>-8</sup>W/m<sup>2</sup>.K<sup>4</sup>),  $g$  the acceleration of gravity (9.81m/s<sup>2</sup>),  $\rho_g$  the gas density (kg/m<sup>3</sup>),  $\rho_{p_i}$

species  $i$  particle density, ( $\text{kg/m}^3$ ), and  $C_{d_i}$  species  $i$  drag coefficient (-). Species  $i$  heat transfer coefficient and drag coefficient are both function of gas and particle properties (Bird et al., 2007; Fogler, 1992):

$$h_i = \frac{k_g}{d_{p_i}} \left( 2 + 0.6 Re_i^{1/2} Pr^{1/3} \right) \quad (5-19)$$

$$C_{d_i} = \left( \sqrt{\frac{24}{Re_i}} + 0.5407 \right)^2 \quad (5-20)$$

$$Re_i = \frac{|U_g - U_{p_i}| \rho_g d_{p_i}}{\mu_g} \quad (5-21)$$

$$Pr = \frac{\mu_g c_{p_g}}{k_g} \quad (5-22)$$

with  $Re_i$  species  $i$  particle Reynolds number (-),  $Pr$  the Prandtl number (-),  $\mu_g$  the gas viscosity (Pa.s),  $c_{p_g}$  the gas heat capacity (J/kg.K) and  $k_g$  the gas thermal conductivity (W/m.K). All the thermal parameters are given in Table 5-7.

Tableau 5-7: Physical and thermal parameters of gas and solids.

	$\rho_{p_i}$ ( $\text{kg/m}^3$ )	$C_{p_i}$ (J/kg.K)	$\epsilon_{p_i}$ (-)	$d_{p_i}$ ( $\mu\text{m}$ )
<b>Air</b>	$\rho_g = 1.225 \frac{298.15}{T_g}$ (a)	$c_{p_g} = 7.14 \times 10^{-5} (T_g - 273.15) + 11.61 \times 10^{-3}$ derived from (b)	—	—
<b>Coal</b>	1338	See (c)	0.85 (c)	43.9 $\mu\text{m}$
<b>Fiber</b>	$\rho_{p_f} = \rho_{f0} \left( 1 - \frac{\sum v_j}{\sum v_j^*} x_{vm,f} \right)$ with $x_{vm,f}=0.75$ and $\rho_{f0}=540 \text{ kg/m}^3$ (d)	$c_{p_f} = 1112 + 4.85(T_{p_f} - 273.15)$ (e)	0.95 (e)	400 $\mu\text{m}$
<b>Hard Plastic</b>	960 (f)	$c_{p_h} = \frac{10^3 (4.325 \times 10^{-2} T_{p_h} + 17.919)}{MM_{C_2H_4}}$ (g)	0.5 (h)	110 $\mu\text{m}$
<b>Soft Plastic</b>	900 (i)	$c_{p_s} = \frac{10^3 (1.59 \times 10^6 T_{p_s}^{-2} + 0.38 T_{p_s} - 64.55)}{MM_{C_3H_6}}$ (j)	0.5 (h)	110 $\mu\text{m}$

Ref: (a) Fogler (1992), (b) Incropera et al. (2007), (c) Authier et al. (2014), (d) Okino et al. (2000), (e) Radmanesh et al. (2006), (f) Peacock (2000), (g) Gaur and Wunderlich (1981a), (h) Agraniotis et al. (2010), (i) Tripathi (2002), (j) Gaur and Wunderlich (1981b)

This modeling approach is made possible by the knowledge of the gas temperature profile along the reactor height, which is considered constant during each modeled experiment segment. This

gas temperature evolution is fitted by a polynomial of order 4 (coefficients  $p_1$  to  $p_5$ ) in  $z$  to the average temperature recorded by the thermocouples during each section of the experiments.

The combustion model was solved with the ode15s solver in Matlab R2014a with an initial coal, fibers, hard plastic and soft plastic particle temperature of 20°C, an initial gas temperature equaled to that of the bottom thermocouple in the reactor, an initial gas velocity evaluated from the gas injection flow rate and the bottom temperature, initials particles velocities of zero, initials fibers product yields of zero, and all initials concentrations of zero except for:

- Coal, fibers, hard plastic and soft plastic: injection concentration dry ash free
 
$$\left( \frac{W_{i,0}}{60} (100 - Ash\% - H_2O\%) \frac{1}{U_{p_i} S_f} \right)$$
- Water: instantaneous evaporation of water content of the injected coal and fibers
 
$$\left( \frac{W_{c,0} * \frac{H_2O\%_c}{100} + W_{f,0} * \frac{H_2O\%_f}{100}}{60 M_{H_2O} U_g S_f} \right)$$
- Carbon dioxide: carbon dioxide emitted by the calcination of the sorbent
 
$$\left( \frac{W_{sorb,0}}{60} \frac{1}{M_{CaCO_3}} \frac{1}{U_{p_c} S_f} \right)$$
- Oxygen and nitrogen: respective fraction in the air injection  $\left( x_{O_2 \text{ or } N_2} \frac{P}{RT_{g,in}} \right)$

Finally, the injection of OFA was accounted for in the model by a two-step resolution: the first one from  $z = 0$  to  $z < z_{IN3}$  with the reactor's bottom injection conditions, and the second from  $z \geq z_{IN3}$  to  $z = z_{FTIR}$  with the output of the previous step plus the additional oxygen and nitrogen from the OFA as initial conditions.

## 5.4 Results

During the tests, the temperature gradient was recorded by 25 thermocouples regularly placed along the reactor height. In order to identify the effect of conditions variations on gas emissions, each experiment was separated in two minutes segments for which the temperature and the concentration were averaged. Depending on the temperature at the injection point, different temperature profiles were recorded in the CR; examples are given in Figure 5-2. In the following section, the results are classified according to the injection temperature, but it should be kept in

mind that every measure of emissions at the exit of the CR is the result of reactions along an axial gradient of temperature (no radial gradient). No effect of OFA was seen on the temperature profiles.

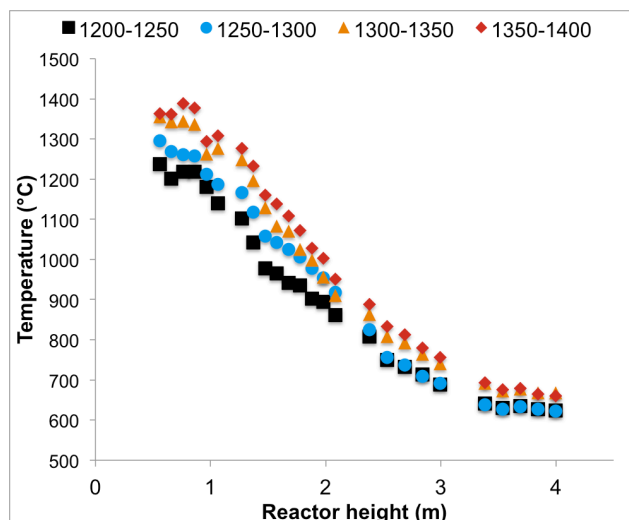


Figure 5-2: Examples of temperature profile associated with the emission measurements for the different injection temperature range.

All the reported emissions were corrected on a dry basis of 7%  $O_2$  in the flue gas. Several experiments were made for each of the fuel's composition. Emissions variations up to 10% were observed between experiments. In all tests, emissions of  $SO_3$  were below 3ppm. CO emission levels, on the other hand, were higher (between 50 and 7000 ppm), but no clear effect of feed composition, temperature or OFA was observed. However, high levels  $CH_4$  (up to 1200ppm) were simultaneously recorded, indicating a transient fuel rich environment.  $SO_2$  and HCl emissions showing an interesting pattern, they will be further analyzed in the following sections.

#### 5.4.1 Effect of feed composition and combustion environment on $SO_2$ emissions

Presence of both ReEF<sup>TM</sup> and sorbent led to reduced  $SO_2$  emissions compared to coal, as shown in Figure 5-3. The substitution of an equivalent 20%e of coal by ReEF<sup>TM</sup> led to  $SO_2$  emission reduction of 20% in average for all fiber contents. This emission reduction is due to the reduction of the injected feed sulfur content, that we will call the dilution effect. Waste-derived fuel

injection is therefore an easy and cheap way to reduce  $\text{SO}_2$  emissions, while addressing the issue of non-recyclable waste landfilling.

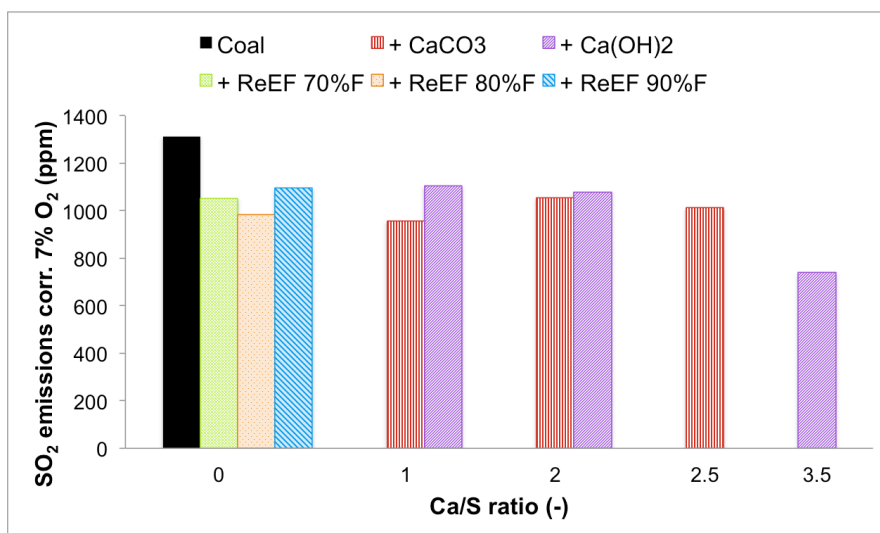


Figure 5-3: Effect of feed composition on  $\text{SO}_2$  emissions.

Addition of  $\text{Ca(OH)}_2$  led to increasing  $\text{SO}_2$  emission reduction of 16% for a Ca/S ratio of 1, 18% for a Ca/S ratio of 2 and 44% for a Ca/S ratio 3.5. Addition of  $\text{CaCO}_3$  led to  $\text{SO}_2$  emissions reduction of 27% at Ca/S=1, 20% at Ca/S=2 and 23% at Ca/S= 2.5. Except for  $\text{CaCO}_3$  at Ca/S=1, at which the  $\text{SO}_2$  reduction is surprisingly high and will be further discussed in Section 5.4.3, the increase of Ca/S ratio leads to increased  $\text{SO}_2$  capture. No clear benefit of  $\text{Ca(OH)}_2$  compared to  $\text{CaCO}_3$  was observed at the conditions tested. Finally, regarding the extent of  $\text{SO}_2$  emissions reduction in presence of sorbent, it should be kept in mind that in these tests, the particles experienced a residence time 4 times smaller than the typical residence time of PCB, which accounts for the reduced  $\text{SO}_2$  capture measured.



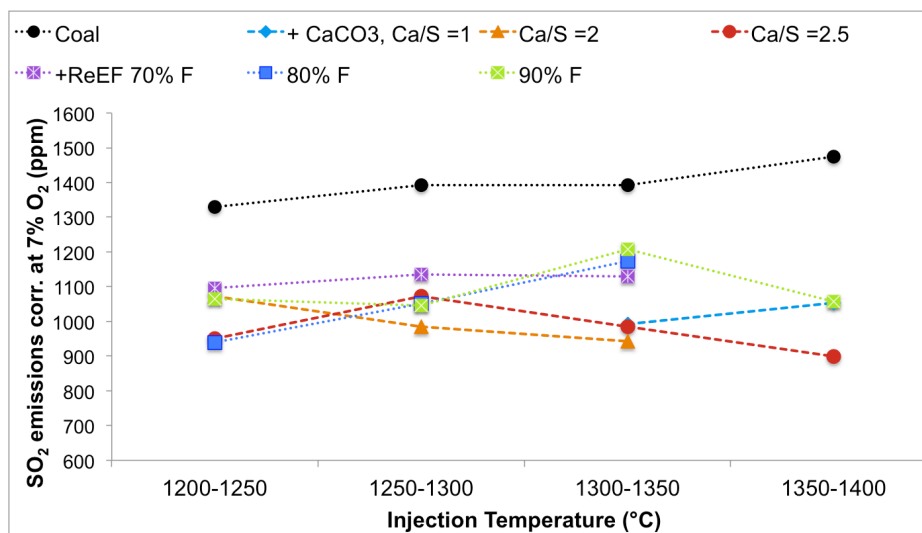


Figure 5-4: Effect of injection temperature on SO<sub>2</sub> emissions.

Effects of temperature gradient and air staging on SO<sub>2</sub> emissions were also studied and are shown for some of the feed composition tested in Figure 5-4 and 5-5. No clear effect of either injection temperature or OFA ratio on SO<sub>2</sub> emissions was observed on SO<sub>2</sub> emissions from coal, from coal and ReEF<sup>TM</sup> mixes, nor from coal and sorbent mixes.

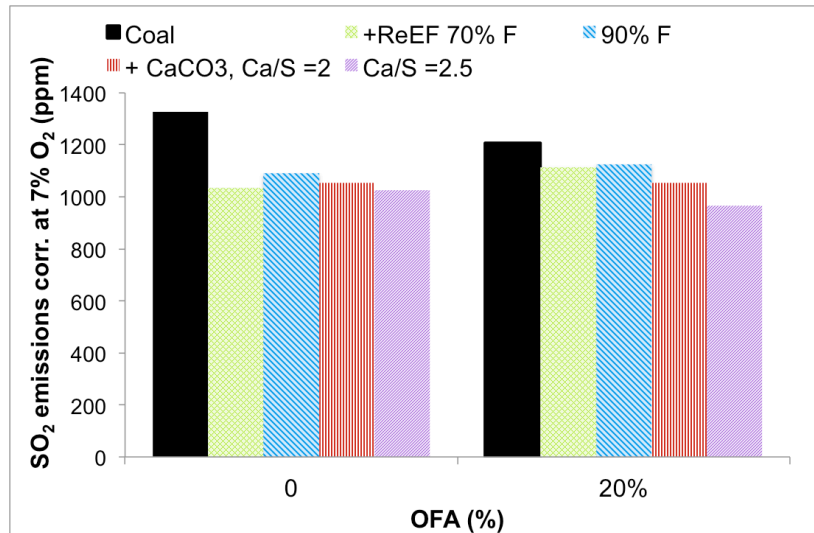


Figure 5-5: Effect of OFA ratio on SO<sub>2</sub> emissions.

#### 5.4.2 Effect of feed composition on HCl emissions

Because the hard plastic fraction of the ReEF<sup>TM</sup> contains trace PVC and therefore contains chlorine, it can be seen that co-combustion of ReEF<sup>TM</sup> led to non-negligible emissions of HCl,

see Figure 5-6. Furthermore, the higher the plastic content of the ReEF™, the higher the HCl emissions, which confirms PVC from the hard plastic as the source of chlorine. It was seen before that the chlorine content of ReEF™ is close to that of coal. This similarity, however, is in weight basis. Converted to energy basis, ReEF™ has higher chlorine content, hence the higher HCl emission.

An advantage of PCB compared to waste incinerator, however, is that the temperature and the sulfur to chlorine ratio are high enough to avoid formation of dioxins (Raghunathan and Gullett, 1996; Wei et al., 2009). If sorbent was added simultaneously with ReEF™, the sorbent might have a combined effect on sulfur and chlorine capture, reducing HCl emissions.

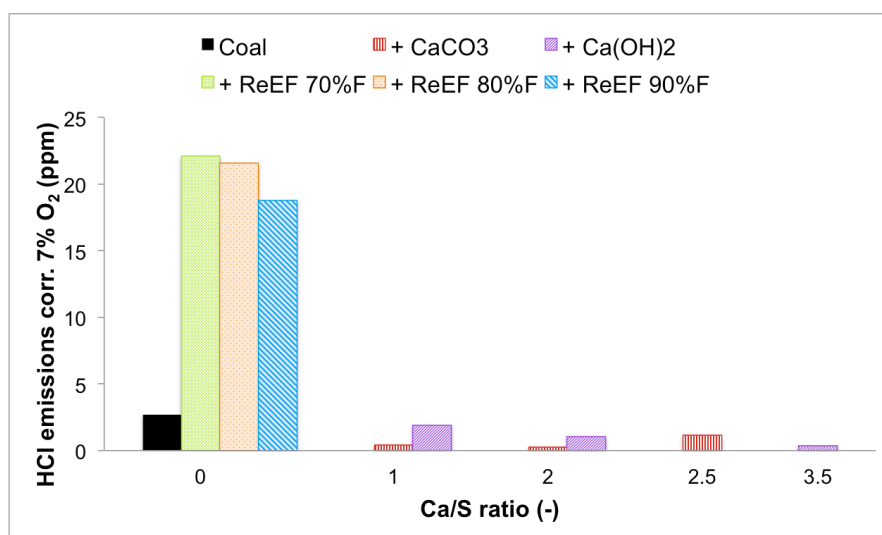


Figure 5-6: Effect of feed composition on HCl emissions.

All the experiments involved the measurement of the emissions at a single point at the exit of the CR. In order to have a better understanding of the phenomena and the gas species evolution along the whole length of the reactor, a combustion model was developed and its results are compared to the experimental one.

### 5.4.3 Modeling results

#### 5.4.3.1 Comparison of coal, CaCO<sub>3</sub> and ReEF™ particle's evolution along reactor height

In order to be able to compare the effects of sorbent addition and of ReEF™ co-feeding on solid and gas species evolution, the model was solved twice: once for coal and CaCO<sub>3</sub>, and once for coal and ReEF™, both times for the same temperature gradient, solid feed rate and gas flow

rates. In Figure 5-7a, the temperature evolution, and in Figure 5-7b the velocity profile of the gas and the different solid particles are given. The thermocouples measurements are indicated with black squares, while the black line represents the extrapolation by a polynomial of degree 4, considered as the gas temperature.

It can be seen that coal particles quickly heat up to the gas temperature. Their slip velocity is also rapidly negligible, due to their small size. Their residence time in the reactor is therefore quite similar to that of the gas. Fibers, on the other hand, because of their bigger particle size, take longer to be heated up to the gas temperature. Furthermore, their velocity in the reactor is lower than that of the gas up to half of the reactor. Their residence time in the reactor is therefore greatly enhanced. Finally, regarding plastic particles, they are quickly heated up to 485°C where they remain. Contrary to fibers and coal particles, once their reaction is completed no mineral matter remains, hence no particle, and therefore no particle temperature or velocity. As for their residence time in the reactor it falls between that of coal and fibers particles.

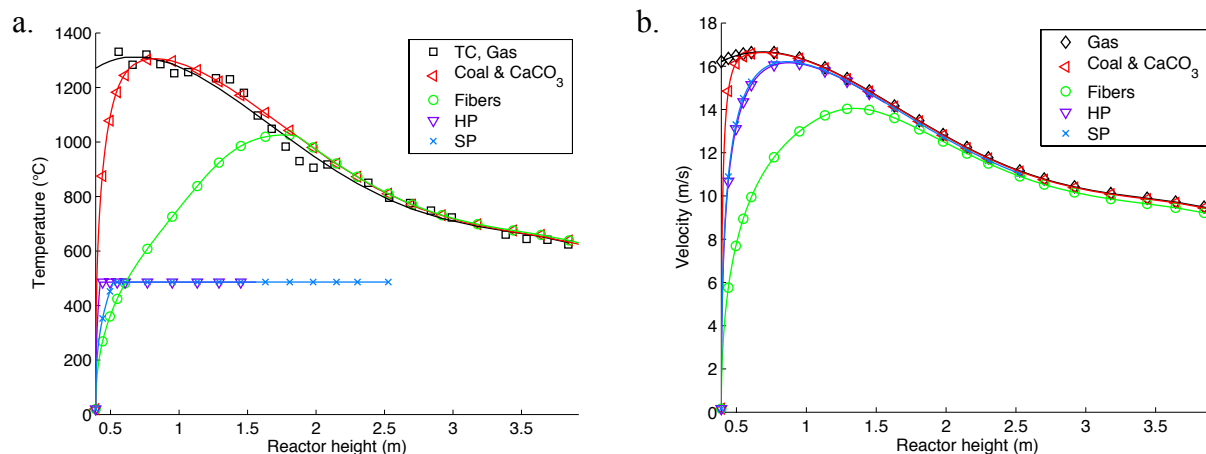


Figure 5-7: a. Temperature and b. velocity evolution of the different species in the reactor (except for the black squares, the markers on the figure do not represent experimental data).

The evolution of the particles normalized mass along the reactor height is given in Figure 5-8. To allow the different particles to be displayed on the same figure, the particle mass evolution was normalized by their initial mass for all combusting particles and shown in terms of percentage. Regarding the sorbent, the evolution of the mass of CaSO<sub>4</sub> formed along the reactor height, normalized by the final produced mass is shown.

Coal particles react as soon as they are injected in the boiler (within the first centimeter), while fibers particles start reacting only 16cm from the injection point. Furthermore, coal devolatilization is extremely rapid, being completely over within 3cm from the injection point, while fibers due to their larger particle size devolatilize more slowly, as their devolatilization takes 1.5m to be complete and as their residence time in that 1.5m is longer than that of coal particles. Plastic particles start devolatilizing before the fibers, but their devolatilization rate is slowed down as the difference between the particles and the gas temperature decreases. Because of the higher heat of decomposition and thermal capacity of PP compared to HDPE, soft plastic degradation occurs at higher residence time in the reactor. Since fibers and plastics particles combust later than coal in the reactor, two separates hot spot might be observed in existing PCB.

Finally, regarding  $\text{CaSO}_4$  formation, it keeps increasing up to the exit of the reactor, even if it is slowed down by the decreased  $\text{SO}_2$  concentration, the increased pore plugging of sorbent particles, and the reduced temperature.

Experimentally,  $\text{SO}_2$  reductions were obtained for both ReEF™ co-firing and sorbent injection. However, as can be seen by the model, the  $\text{SO}_2$  capture by  $\text{CaO}$  particles, and therefore the  $\text{CaSO}_4$  formation, continues along the entire reactor height, and might even continue in the particles control device. Increasing the residence time to that of PCB will therefore lead to increased  $\text{SO}_2$  capture in presence of sorbent, even at low Ca/S ratios, while  $\text{SO}_2$  reduction observed by ReEF™ co-firing wont be affected.

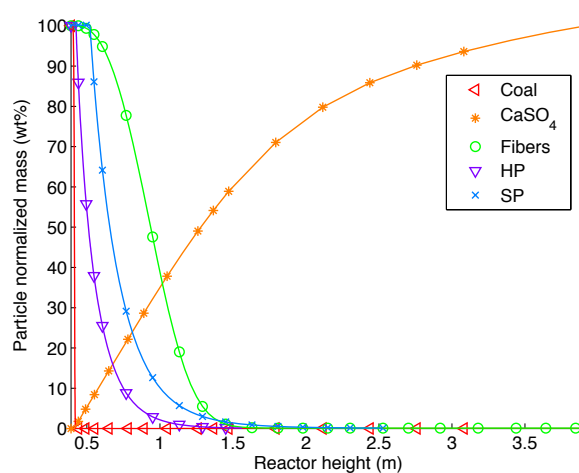


Figure 5-8: Normalized mass evolution along the reactor (the markers on the figure do not represent experimental data).

Model predictions indicate that the gas species concentration profile differs in the case of sorbent addition from the case of ReEF<sup>TM</sup> co-combustion. In both cases, the coal, as soon as it enters the boiler, heats up very quickly to the gas temperature and combusts almost instantaneously. ReEF<sup>TM</sup> particles, on the other hand reacts farther away from the injection point, because of the longer time they need to reach a temperature high enough for devolatilization, even though for a given height they have a longer residence time in the reactor than coal particle, having a larger slip velocity. In all cases, though, complete combustion of both coal and ReEF<sup>TM</sup> takes place before the exit of the reactor, even at the short 0.4s residence time. Finally, the sorbent particles capture SO<sub>2</sub> along the entire reactor height, a residence time in the boiler as long as possible being therefore crucial to ensure a sorbent utilization as high as possible.

#### **5.4.3.2 Comparison between modeling and experimental results**

Because the feed rate was determined based on CO<sub>2</sub> emissions, and that complete combustion occurred in the reactor, a perfect fit between CO<sub>2</sub> emissions measured and predicted is obtained in all cases and is therefore not given. Comparison between experimental and predicted emissions of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>, however, are given in Figures 5-9 and 5-10. Globally, a good agreement between experimental results and model predictions is obtain in all cases.

In presence of sorbent, the simple reaction equation developed by Borgwardt (1970) is able to give a good estimation of sulfur capture by the CaO particles at Ca/S=2 and 2.5. SO<sub>2</sub> emissions for Ca/S=1 evaluated by the model, on the other hand, are higher than those measured experimentally, supporting our assumption that the high SO<sub>2</sub> reduction obtained experimentally might be due to something else (capture of SO<sub>2</sub> by elements on the wall of the reactor, for example). Anyhow, the good agreement between model and experiment shows that diffusion and sintering seems not to be limiting the reaction rate, as they are not taken into account in the kinetic expression. This can be due to the small size (<5μm) of the sorbent particles, which is suitable for use in PCB.

Regarding the SO<sub>2</sub> emissions from ReEF<sup>TM</sup> co-firing, they were also well predicted from the model, which indicates that addition of ReEF<sup>TM</sup> reduces SO<sub>2</sub> emissions only due to fuel substitution, and that no self-retention of sulfur in the alkali ashes takes place. The Ca/S ratio evaluated based on sorbent content only, without taking into account alkali content of the fuel, is therefore appropriate.

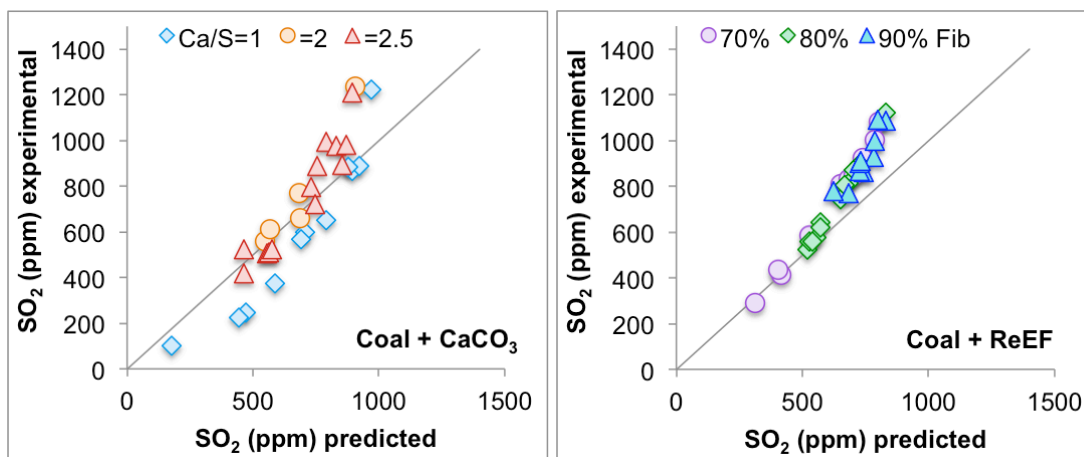


Figure 5-9: Comparison between model and experimental SO<sub>2</sub> emissions.

NO<sub>x</sub> emissions predicted by the model are really close to the emissions measured experimentally during the co-firing tests of coal and limestone. The poorer agreement between experimental and model results for NO<sub>x</sub> emissions from ReEF<sup>TM</sup> co-firing might be due to the simple nitrogen emissions model chosen for the fibers (all becoming NH<sub>3</sub>). A more complex reaction pathway might better predict NO<sub>x</sub> emissions from ReEF<sup>TM</sup> co-firing. Anyhow, this model gives at least an order of magnitude of the NO<sub>x</sub> emissions for all temperature profiles, air injection patterns and feed composition tested.

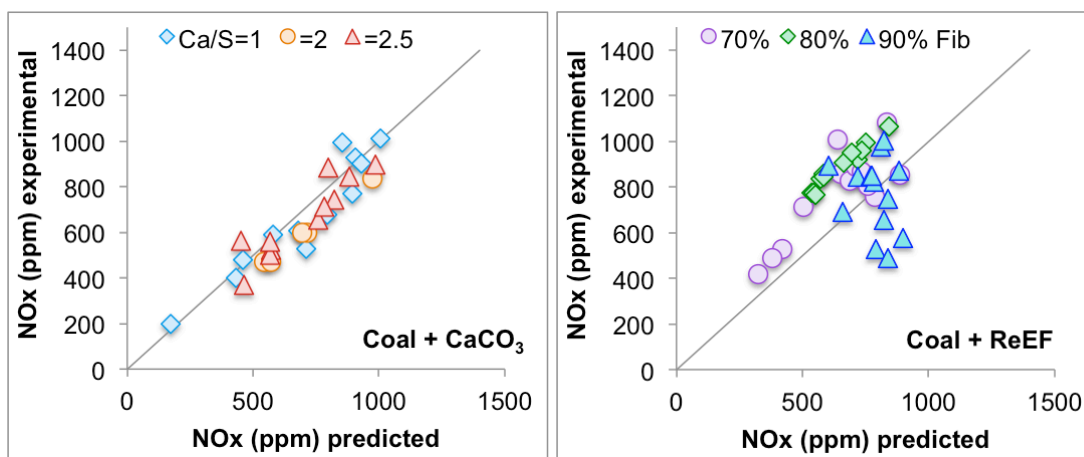


Figure 5-10: Comparison between model and experimental NO<sub>x</sub> emissions.

The model developed is therefore able to predict the gas evolution along the CR height for coal combustion alone, in presence of limestone and in presence of ReEF<sup>TM</sup>. Furthermore, this model can easily be adapted to different fuel composition, different type of coal, different sorbent ratio and type and different particle size.

## 5.5 Conclusion

Numerous experiments were performed with coal alone, coal with addition of either  $\text{CaCO}_3$  or  $\text{Ca(OH)}_2$ , as well as coal and ReEF<sup>TM</sup> co-firing. These experiments were made in a pilot reactor reproducing the temperature and concentrations gradient of a typical pulverized coal boiler, but at residence time 4 times smaller than that of typical boiler. Experiments with a gas temperature at the solid injection point varying from 1200 to 1400°C, as well as with 0 and 20% air staging have been made. Results showed that adding  $\text{Ca(OH)}_2$  led to increasing sulfur emission reduction of 16% to 44% with the increase of Ca/S ratio from 1 to 3.5, while limestone addition was associated with a sulfur emission reduction up to 23% with Ca/S ratios up to 2.5. These results suggest, first, that for the condition tested, addition of  $\text{Ca(OH)}_2$  is not more advantageous than  $\text{CaCO}_3$ . They also suggest that an additional factor induced the high  $\text{SO}_2$  capture for  $\text{CaCO}_3$  tests at Ca/S=1, as capture should increase with increasing stoic. This was corroborated by the model. A 20%energy ReEF<sup>TM</sup> co-firing led to  $\text{SO}_2$  emissions reduction of 20%, 25% and 17%, with the increasing fibers content of 70%, 80% and 90%. These reductions were due to low sulfur ReEF<sup>TM</sup> substitution effect, as no significant  $\text{SO}_2$  retention in the ash was identified. Waste-derived fuel co-firing is therefore an easy and cheap way to reduce  $\text{SO}_2$  emissions, while addressing the issue of non-recyclable waste landfilling. Nonetheless, ReEF<sup>TM</sup> chlorine content, coming from the PVC included in the hard plastic fraction, led to HCl emissions of more than 20ppm, while they were negligible in the case of coal and sorbent combustion tests. These HCl emissions increased with the increasing plastic content of the ReEF<sup>TM</sup>. Finally, in all cases, no effect of temperature or air staging on the  $\text{SO}_2$  emissions was observed.

A combustion model combining almost 30 kinetic reactions was developed to describe the gas and solid particles evolution inside the reactor. This model accurately predicted the stack emissions in terms of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$ . The model was easily adapted to the different ReEF<sup>TM</sup> compositions, and was able to take into account the different particle sizes of the different solids. This model is therefore quite versatile as it can be adapted to different fuel composition, different type of coal, different sorbent ratio and type and different particle size.

Results obtained with the model underlined the importance of high residence time of sorbent particles in the furnace in order to reach as great an  $\text{SO}_2$  reduction as possible, as well as the importance of small sorbent particle size to reduce the extent of diffusion and sintering

limitations. This model also showed that the ReEF™ particles, because of their larger size, have a longer residence time in the boiler than sorbent and coal particles. Therefore, in order to increase the residence time of the sorbent particle in the boiler, crucial to reach even higher SO<sub>2</sub> emissions reduction, small sorbent particles could be combined with larger waste particles. An engineering fuel combining waste and sorbent has been developed by the company Accordant Energy (Bohlig and Bai, 2013; Calabrese and Bai, 2010). Its potential in terms of SO<sub>2</sub> emissions reduction will be studied in another paper.

### **Acknowledgments**

The financial support from Accordant Energy LLC®, as well as the help from Dingrong Bai and Rouzbeh Jafari are gratefully acknowledged. The financial support in the form of a scholarship attributed by Wallonie Bruxelles International (WBI.World) is also gratefully acknowledged. Finally, the authors gratefully acknowledge the help and technical support from Yazid Belkhir, Sylvain Simard-Fleury, Tristan Ruthers and Robert Delisle.



## CHAPITRE 6    ARTICLE 3: NOVEL WASTE DERIVED FUEL AS PARTIAL SUBSTITUTE FOR COAL TO IMPROVE THE ENVIRONMENTAL PERFORMANCE OF EXISTING COAL POWER PLANTS

*Odile Géraldine Vekemans, Jean-Philippe Laviolette, Jamal Chaouki\**

*Chemical Engineering Department, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, succ. Centre-Ville, Montréal, QC, Canada H3C 3A7*

\*Corresponding Author (jamal.chaouki@polymtl.ca, Tel: +1 (514) 340 4711 ext. 4034)

Cet article a été accepté pour publication dans des actes de conférence avec comité de lecture. La conférence en question est le "15th International Waste Management and Landfill Symposium", et a lieu en Italie en Octobre 2015.

### **Abstract**

Fuel derived from MSW has the potential to become a cleaner complement to coal through co-combustion in existing coal power plant, while addressing the environmental issue of solid waste accumulation. This paper describes and studies the novel technology of ReEF<sup>TM</sup> co-firing, a waste derived fuel developed by Accordant Energy LLC<sup>®</sup>. This novel engineered fuel combines non-recyclable waste and critical pollutant reduction sorbents to reach even further SO<sub>2</sub> emissions reduction than obtained by conventional dry sorbent injection. This work focuses on the description of the potential of this new engineered fuel, and on the study of the emissions from co-feeding coal and ReEF<sup>TM</sup> of different compositions in a reactor reproducing the combustion environment of pulverized coal boiler. Emissions reduction up to 30%, 31% and 48% were obtained with ReEF<sup>TM</sup> composed of waste and CaCO<sub>3</sub> at a total stoic of 1, 2 and 2.5 respectively. Those promising results were obtained for a residence time of less than 0.5s in the high temperature boiler, suggesting the potential of even higher reduction at residence time typical of pulverized coal boilers.

**Key words:** Waste derived fuel, Coal, SO<sub>2</sub> emissions, Co-combustion, Power Plant

## 6.1 Introduction

Coal is the largest source of electricity worldwide, currently accounting for 40% of total electricity generation, with a projected 36% share in 2040 (US EIA, 2013). Electricity from coal is produced worldwide in more than 1400 coal power plants (Global Energy Observatory, 2015). In the United States, for example, where around 650 coal power plants are accounted for, approximately 73% of them were age 30 years or older at the end of 2010 (Campbell, 2013). Coal power plants being a major source of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> emissions, the development of low cost retrofitting techniques suitable for old power plants are crucial to ensure sufficient electricity production with reduced environmental impacts.

The partial substitution of coal by a more renewable and less pollutant fuel, such as fuel derived from municipal solid wastes (MSW), is a solution which drew considerable attention in the last decade (Boavida et al., 2003; Chyang et al., 2010; Dunnu et al., 2009; Hilber et al., 2007; Kupka et al., 2008; Wan et al., 2008; Wang et al., 2014; Wolski et al., 2002; Wu et al., 2011b). The biogenic fraction of the MSW, which makes the derived fuel partially renewable and partially CO<sub>2</sub> neutral (Dunnu et al., 2009), and its very low sulfur content, ensure, when co-fired with fossil fuels in existing boiler, better environmental performance. Furthermore, the high electric efficiency of existing coal power plant, of more than 40% (Campbell, 2013), compared to the lower power generation efficiency of MSW incinerator, limited to 13-24% by incombustible and water, makes also this solution interesting from the point of view of waste utilization efficiency (Kaplan et al., 2009).

In order for wastes to be injected with pulverized coal in existing coal-fired boilers, they have to be of high density and uniformed composition and particle size distribution. In order to produce a suitable fuel for co-firing, MSW has to undergo various processes such as size reduction, separation, drying and densification (Chyang et al., 2010). The resulting fuel, depending on its composition and characteristics, is called Refuse Derived Fuel (RDF), Solid Recovered Fuel (SRF) or even Engineered Fuel (EF).

Partial substitution of coal by waste derived fuel leads to SO<sub>2</sub> emission reductions due to the reduced total sulfur content of the inlet fuel, which level varies depending on the co-firing ratio. However, co-firing ratios being generally less than 30% energy, this reduction is not sufficient to reach the SO<sub>2</sub> emissions levels authorized by current legislations. Furthermore, co-firing RDF or

SRF often leads to an increase in boiler operation instability due to uncontrolled fuel consistency and in other pollutants generations due to fuel contamination (e.g. HCl, PCDD/F, etc.).

Therefore, the Company Accordant Energy LLC<sup>®</sup> (Vermont, USA), formerly known as ReCommunity Inc., developed a novel engineered fuel combining waste derived fuel and sorbents such as limestone, called ReEngineered Feedstock<sup>™</sup> or ReEF<sup>™</sup> (Bai, 2013; Bohlig and Bai, 2013; Calabrese and Bai, 2010). This fuel has the double advantage of having a high calorific value due to its waste derived fraction, and having a high alkali content, which leads to higher SO<sub>2</sub> capture in solid state in the furnace. This work focuses on the description of this novel idea and of the concepts behind it, as well as on the emissions levels resulting from co-combustion of coal and ReEF<sup>™</sup> of different compositions in an environment similar to that of pulverized coal boilers.

## 6.2 Experimental

### 6.2.1 Materials

The whole study was performed with a bituminous coal of properties given in Table 6-1.

Tableau 6-1: Fuel properties.

	<i>Proximate analysis (±5%), wt%</i>				<i>Ultimate Analysis (±0.01%), wt%</i>					<i>EDXRF (±5%), wt%</i>			<i>HHV, MJ/kg</i>	<i>ρ<sub>p</sub>, kg/m<sup>3</sup></i>
	WC	VM	Cl	Ash	C	H	N	O	S	Cl	Ca	Na		
Coal	2.6	35.7	0.04	10.1	71.49	4.76	1.76	8.47	2.00	0.04	0.13	0.03	28.85	1338
ReEF <sup>™</sup>	1.0	14.1	0.87	2.4	55.57	7.72	0.22	32.87	0.20	0.87	1.72	0.7	23.71	1348

ReEF<sup>™</sup>, the waste derived fuel under study, is composed of a controlled mixture of non-recyclable waste fibers, hard plastics and soft plastics, and is thoroughly described in Bohlig and Bai (2013). ReEF<sup>™</sup> composition, heating value and particle size can be tailored depending on the ReEF<sup>™</sup> intended use. In this study, the ReEF<sup>™</sup> particle size was set by screening at 1.5mm, which is an appropriate size for PCB co-feeding purposes. Figure 6-1 shows scanning electron microscopy of ReEF<sup>™</sup> particles. SEM combined with EDS analysis was able to identify the bigger particles (Fig1a, big white particle) as fibers, and the smaller one as plastics (Fig1b, long thin particle). Furthermore, it has been previously shown that the ReEF<sup>™</sup>'s thermal

decomposition can be modeled by the sum of the independent decomposition of each of its components, that are the fibers, the hard plastics and the soft plastics (see Chapter 3). Therefore, ReEF<sup>TM</sup> can be considered as composed of distinct fibers and plastics particles, with an equivalent sphere diameter of 400 $\mu$ m and 110 $\mu$ m respectively.

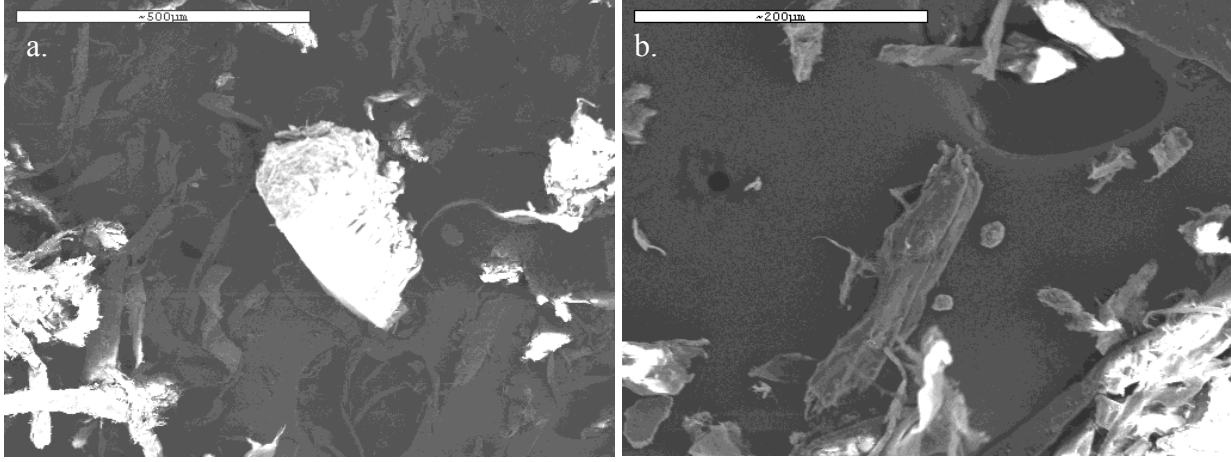


Figure 6-1: ReEF<sup>TM</sup> particles SEM images.

As mentioned in the introduction, in order to further reduce SO<sub>2</sub> emissions when co-fired in PCB, the waste-based ReEF<sup>TM</sup> can be combined with different type of sorbents in different amount. In this study, the waste-based ReEF<sup>TM</sup> was combined with limestone. The selected limestone was Cal Carb<sup>TM</sup> AC3 from the Mississippi Lime<sup>®</sup> company (97.0% CaCO<sub>3</sub>,  $d_p=3\mu$ m). All ReEF<sup>TM</sup> (with or without sorbent) co-combustion tests were performed with a 20% energy co-firing ratio. The sorbent composition of the ReEF<sup>TM</sup> was tailored to reach three different total stoics (TS): 1, 2 and 2.5, evaluated as:

$$\text{Total stoic} = \frac{\frac{x_{CaCO_3}^{feed} x_{Ca}^{CaCO_3}}{M_{Ca}}}{\frac{x_{coal}^{feed} x_S^{coal}}{M_S} + \frac{x_{ReEF^{TM}}^{feed} x_{Cl}^{ReEF^{TM}}}{2 M_{Cl}}} \quad (\text{A-1})$$

where  $x_i^j$  is the mass fraction of  $i$  in  $j$  (–) and  $M_i$  is the molar mass of the species  $i$  (g/mol).

Because of mineral fillers used in papers and plastics, the waste fraction of the ReEF<sup>TM</sup> contains a few percent of calcium. However, due to the short residence time characteristics of pulverized coal boiler, which is too low to allow significant reaction of this calcium with the SO<sub>2</sub> emitted by the coal, only calcium from the sorbent was taken into account in the evaluation of the stoic.

## 6.2.2 Experimental setup and procedures

Co-combustion experiments of coal and ReEFT<sup>TM</sup> with and without sorbent were performed in a pilot scale reactor, designed and built so that it reproduces the temperature and concentration environment of industrial pulverized coal boilers. The experimental setup is described in detail in Chapter 4 and 5. A picture and a schematic of the reactor are given in Figure 6-2.

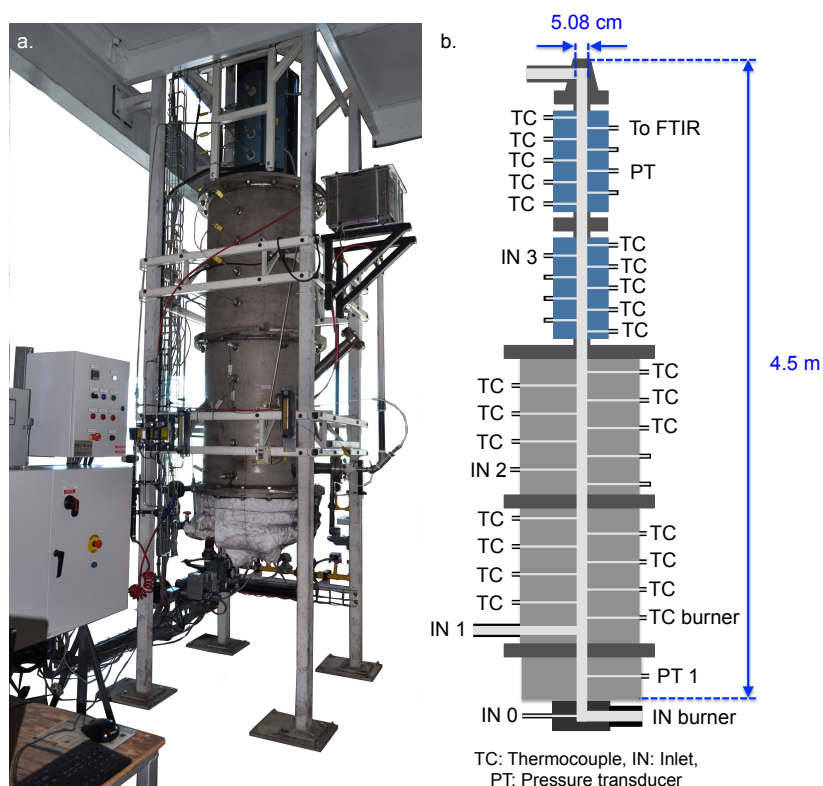


Figure 6-2: a. Picture, b. Representation of the combustion reactor.

The combustion conditions, summarized in Table 6-2, are adjusted so that the CO<sub>2</sub> concentration at the exit of the reactor was close to 11%vol. These conditions allowed the temperature above the injection point to be maintained around 1200°C.

Tableau 6-2: Combustion conditions tested.

Parameters	Conditions
Fuel feed, g/min	25 – 45
Total air flow (20°C), l/min	300 – 700
Gas average residence time, s	0.2 – 0.4
OFA, %vol	0 – 20

As shown in Table 6-2, the gas average residence time was below 0.5s, which is shorter than average gas residence time of typical industrial pulverized coal boiler. The contacting mode between particles and between gas and particles, however, was similar to PCB conditions; contrary to fluidized bed experiments where particles and gas mixing and contacting time are greatly enhanced.

### **6.3 ReEF™ technology description and potential**

Because of the various form (pellet, pulverized, etc.) and composition (various plastic content, with and without sorbent, etc.) the ReEF™ can take, it is a very versatile combustible. Therefore, it can be used in different combustion units such as pulverized coal boilers, circulating fluidized bed boilers, and bubbling fluidized bed boilers, as well as for combustion and gasification processes. Sauriol et al. (2015), for example, studied the emissions reduction and slagging propensity of ReEF™ in a bubbling fluidized bed. In our case, however, for reasons mentioned in the introduction, we focused on pulverized coal boiler co-feeding. In order to properly describe the potential of ReEF™ co-feeding, simulation of ReEF™ particles behaviour in an existing pulverized coal boiler was performed.

On behalf of Accordant Energy LLC®, a parametric testing and boiler mapping of Unit 2 of the South Carolina Electric & Gas Canadys Generating station was conducted in August 2012 by Innovative Combustion Technologies, Inc (Weeks, 2012). Canadys Unit 2 is a tangentially-fired CE boiler equipped with four pulverizers, which supply coal to sixteen burners over eight corners and two burner elevations, and has been retrofitted with a close-coupled over-fire air system to lower NO<sub>x</sub> emissions. This unit is currently capable of attaining approximately 125MW of gross generation, but testing was performed at 80MW. Temperature and concentration measurements were performed at 5 locations in the boiler:

- Below the burner zone (above the ash pit) at an elevation of 30.3m
- In the lower burner zone area at an elevation of 33.1m
- In the upper burner zone area at an elevation of 36.7m
- At the furnace exit, after the nose arch, at an elevation of 40.0m
- In the upper furnace, above the furnace exit, at an elevation of 43.5m.

Temperature and gas concentrations were measured at different point at each elevation, to allow the drawing of cross-section maps of the furnace environment. The average temperature of each elevation is represented in Figure 6-3. From the cross-section map, an average gas residence time of 1.91s in the furnace was evaluated. Furthermore, the estimated total airflow was 131.9kg/s.

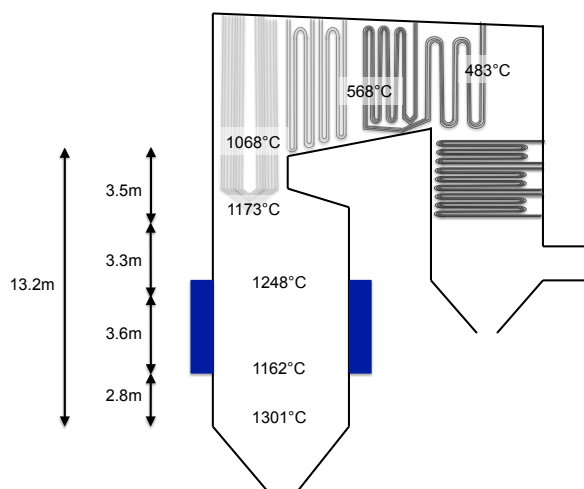


Figure 6-3: Average temperature at different height in the Canadys Generating Station Unit 2 operated at 80MW (Weeks, 2012).

In order to better understand the beneficial potential of ReEF™ co-feeding in coal-fired boiler, we developed a simplified evaluation of the slip velocity of the different particles present in the reactor. Knowing the gas residence time, the temperature profile and the total airflow, an average furnace cross-section of 99.8m as well as the gas velocity profile along the furnace height was evaluated. Knowing the particles density and diameter (see Table 6-3), the particles velocities at each height  $z$  could be evaluated.

Tableau 6-3: Particles density and diameter.

Material	$\rho_{p_i}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$d_{p_i}$ ( $\mu$ m)
Coal	1338	43.9
Fiber	540 *	400
Hard Plastic	960 **	110
Soft Plastic	900 ***	110
CaCO <sub>3</sub>	3300 °	3

\* Okino et al. (2000), \*\* Peacock (2000),

\*\*\* Tripathi (2002), ° Belosevic et al. (2015)

Considering that the diameter and density of the particles remain constant on the whole length of the reactor, and that the  $\Delta z$  for which the calculations are made is sufficiently small so that particles accelerations are negligible, their velocities can be evaluated according to:

$$0 = g \left( 1 - \frac{\rho_g(z)}{\rho_p} \right) - \frac{3}{4} C_d \frac{\rho_g(z)}{\rho_p} \frac{(U_g(z) - U_p)^2}{d_p} \quad (\text{A-2})$$

$$C_d = \left( \sqrt{\frac{24}{Re_p}} + 0.5407 \right)^2 \quad (\text{A-3})$$

$$Re_p = \frac{|U_g - U_p| \rho_g(z) d_p}{\mu_g(z)} \quad (\text{A-4})$$

Based on the measured temperature profile, the calculated velocity profile of each species is given in Figure 6-4. These estimated velocity profiles correspond to a residence time of 1.91s for the gas, 1.92s for the coal particles, 2.19s for the fibers particles, 1.95s for the hard and soft plastic particles and 1.91s for the independent sorbent particles. As seen in Figure 4, due to their really small particle size, the coal and sorbent particles have a negligible slip velocity compared to the gas. The fibers, on the other hand have their residence time increased by 15% compared to the gas alone.

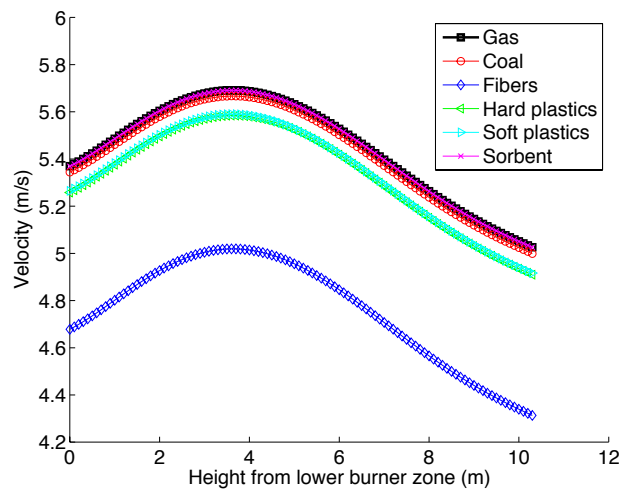


Figure 6-4: Species velocity evolution along the industrial furnace height.



Previous studies on calcium-based sorbent have established that the molar volumes of  $\text{CaCO}_3$ , its calcines  $\text{CaO}$  and its sulfation product  $\text{CaSO}_4$  are equal to  $36.9\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $16.9\text{cm}^3/\text{mol}$  and  $46.0\text{cm}^3/\text{mol}$  respectively (Anthony and Granatstein, 2001). The molar volume of the sulfate being greater than that of the parent material, the sorbent particles experience loss of porosity and pore blockage as the sulfation reaction proceeds (Adanez et al., 1997), which prevents further conversion, and leaves significant amount of unreacted  $\text{CaO}$  core. Since major operating expenses of dry sorbent injection are associated with the cost of the sorbent (Jozewicz and Kirchgessner, 1989), it is important to ensure that as large portion of injected sorbent as possible will react with  $\text{SO}_2$ . This can be done by reducing the sorbent particle size, as small particles give less pore diffusion resistance than larger particles (Ye et al., 1995). Furthermore, sulfur capture data suggest that overall sulfation rate of particles smaller than  $5\mu\text{m}$  is not limited by the calcination step (Milne et al., 1990). Anyhow, particle size reduction is beneficial up to a particle size of around  $1\text{-}2\mu\text{m}$ , below which the decrease of the particle size is believed to have a limited effect (Muzio and Often, 1987; Ye et al., 1995).

On the other hand, smaller particles lead to smaller residence time in the boiler, and therefore to shorter reaction time. It is globally accepted that the sulfation reaction can be described by a two-stage reaction (Borgwardt, 1970; Fan and Jadhav, 2002; Milne et al., 1990; Muzio and Often, 1987): first a surface reaction of  $\text{SO}_2$  and  $\text{O}_2$  with  $\text{CaO}$ , that is controlled by the chemical reaction itself, followed by a diffusion controlled reaction through the covered outer surface to the unreacted core. Experiments conducted by Ye et al. (1995) at  $1000^\circ\text{C}$  for an average particle size of  $1.5\mu\text{m}$  and a 2s residence time resulted in a first step lasting 0.4s, after which the reaction slowed down for the remaining 1.6s. Nonetheless, substantial  $\text{SO}_2$  capture in the order of 20% was still recorded during this second step. The authors concluded that although the first half-second is extremely important to the furnace injection process, a 2s residence time is still necessary to achieve a reasonable  $\text{SO}_2$  removal level. Similar results were obtained by Wang et al. (1995).

In this regard, combining the small sorbent particles to larger ReEF<sup>TM</sup> particles can combine advantages of small sorbent particles, and therefore reduced diffusion limitation, with increased residence time in the furnace.

## 6.4 Co-feeding experiments results

Experiments of coal and ReEF™ co-firing were performed in a pilot scale reactor reproducing the environment of pulverized coal boilers, to assess flue gas emissions levels.

### 6.4.1 Evolution with time of emissions and temperature during a test

Typical experimental results obtained in the CR are given in Figure 6-5. These specific results were obtained for co-combustion of coal and ReEF™ with limestone at a total stoic of 2. During the first 13 minutes of the test, the total airflow was fed from the bottom of the reactor. At 13min from the beginning, an OFA of 15% was set for 8 min, and then an OFA of 20% was set for 3 minutes, until the whole airflow was again injected from the bottom of the reactor, but at a lower air ratio than at the beginning.

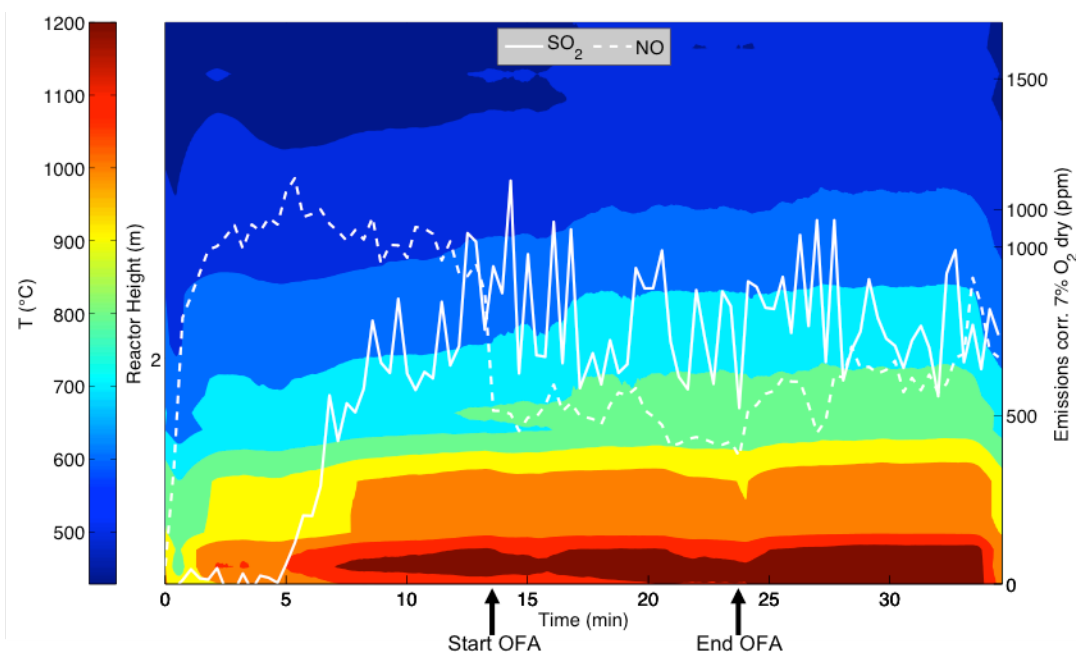


Figure 6-5: NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emissions evolution during a co-combustion test of Coal and ReEF™ with CaCO<sub>3</sub> at TS=2.

It can be seen that the presence of OFA leads to a drastic decrease in NO<sub>x</sub> emissions, and that the higher the OFA ratio, the lower are the NO<sub>x</sub> emissions. At the end of the test, however, even if all the airflow is injected from the bottom of the reactor, the NO<sub>x</sub> level is still lower than at the beginning. This can be due to the lower total air ratio used at the end of the test compared to the

beginning, which is associated with a more fuel rich environment in the high temperature zone of the reactor, conditions known to reduce NO<sub>x</sub> emissions.

SO<sub>2</sub> emissions, on the other hand, do not seem affected by variations in the air injection pattern. It can be seen that, at the beginning of the test, even though coal and ReEF<sup>TM</sup> are injected in the reactor (which is supported by the NO<sub>x</sub> and CO<sub>2</sub> profile), no SO<sub>2</sub> emissions are recorded. This might be due to the low temperature (800-900°C) under which sorbent is more effective. Furthermore, it might also be partially due to accumulation of sorbent in the reactor in a melted form. This melted sorbent could have been regenerated during the natural gas heating period of the reactor preceding each test. Once the SO<sub>2</sub> content of the melt reached equilibrium, SO<sub>2</sub> emissions were recorded at the outlet of the reactor.

In order to identify the effect of temperature profile, feed rate fluctuations and airflow injection pattern on the emissions, each test was separated in 2min sequences on which the emissions are averaged. The delayed increase of SO<sub>2</sub> emissions at the beginning of the test has not been taken into account in the rest of the study.

#### **6.4.2 Effect of feed composition and boiler conditions on SO<sub>2</sub> emissions**

Increased sorbent total stoic leads to increased SO<sub>2</sub> emissions reduction as shown in Figure 6-6. Coal combustion reaches SO<sub>2</sub> emissions around 1000ppm. The presence of ReEF<sup>TM</sup> alone, however, leads to a 10% reduction in average, and presence of sorbent with increasing sorbent total stoic of 1, 2 and 2.5 is associated with SO<sub>2</sub> emissions reduction of 30%, 31% and 49% respectively, compared to coal alone. These results were obtained for a residence time of less than 0.5 second in the whole reactor, which means that the residence time at a temperature above 800°C was even shorter. The high SO<sub>2</sub> capture observed in these conditions, and for relatively low stoic, confirms the beneficial potential of ReEF<sup>TM</sup> co-feeding in boilers.

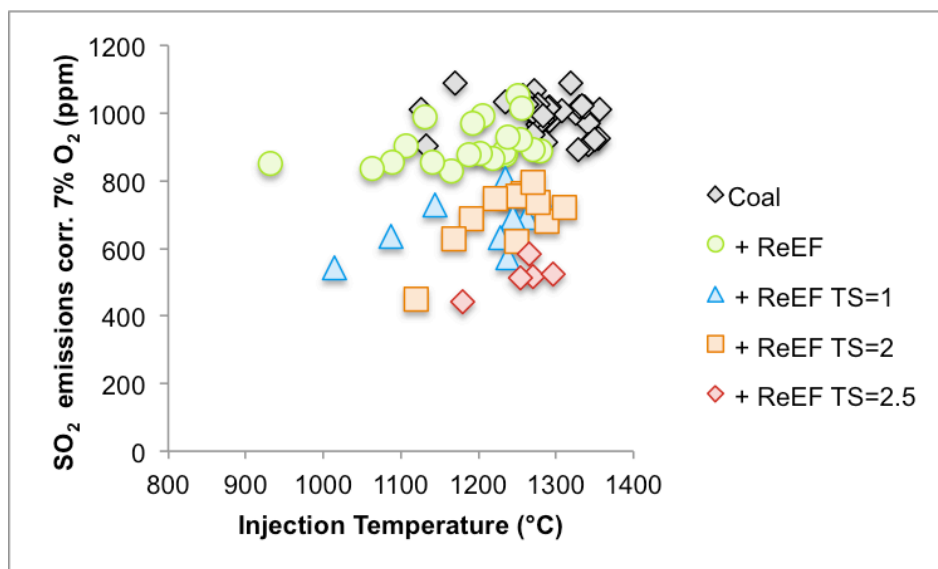


Figure 6-6: SO<sub>2</sub> emissions vs. Injection temperature.

SO<sub>2</sub> emissions associate with coal firing are quite homogeneous. However, the extent of variations in SO<sub>2</sub> emissions is higher in presence of ReEF™ with sorbent. This might be due to small variations in the sorbent content of the feed. No clear effect of injection temperature was observed on SO<sub>2</sub> emissions. No effect of OFA either was observed on SO<sub>2</sub> emissions, as was mentioned in section 6.4.1.

### 6.4.3 Effect of feed composition and boiler conditions on NO<sub>x</sub> emissions

NO<sub>x</sub> emissions, on the other hand, were affected by OFA ratio as shown in Figure 6-7. Air staging is a technique known to reduce NO<sub>x</sub> emissions in coal fired furnace, as it creates conditions in which NO<sub>x</sub> are reduced to N<sub>2</sub>, by minimizing the reaction temperature and the contact between oxygen in the combustion air and nitrogen in the fuel (Hill and Douglas Smoot, 2000). As expected, NO<sub>x</sub> emissions from coal firing are decreased in presence of OFA. Furthermore, a similar trend is observed for the co-firing of coal and ReEF™ with and without sorbent. Presence of ReEF™, however, even at OFA=0%, leads to lower NO<sub>x</sub> emissions than coal alone, which is another advantage of ReEF™ co-feeding. Its lower content in fuel-N appears to be the reason. Anyhow, during the experiments with coal alone, coal + ReEF without sorbent and coal + ReEF for a TS of 1, large variations of NO<sub>x</sub> emissions at OFA=0 were recorded, suggesting the effect of another factor. Figure 6-8 reports the NO<sub>x</sub> emissions at OFA=0 in function of CO concentrations.

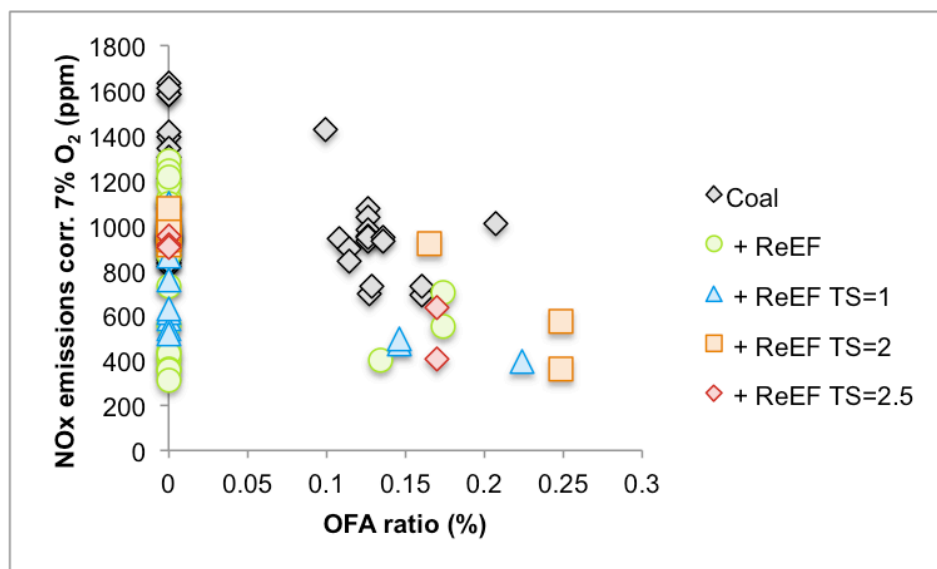


Figure 6-7: NOx emissions vs. OFA ratios.

When plotting NOx emissions versus CO emissions, decreased NOx emissions with increased CO levels are observed for the Coal and Coal + ReEF™ experimental results. Increased CO levels were also correlated with increased levels of CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, indicators of incomplete combustion, and therefore of a fuel rich environment in the furnace. This is not surprising, as air lean environments are known to promote formation of N<sub>2</sub> rather than NOx. Industrial operation of pulverized coal boiler, however, should be limited to CO levels below 1000ppm in average with no single point above 5000ppm at the exit of the furnace itself, which was the case for the majority of our measurements. It is worth specifying however, that CO levels at stack in coal-fired boiler are much lower, since the residence time from boiler to stack is a lot longer than in our experiments, which continues CO oxidation by excess oxygen. Anyhow, in the case of ReEF™ and sorbent at a total stoic of 1, fuel rich environment did not appear to be responsible for the variations in NOx emissions. The increase of the airflow at the inlet of the reactor, on the other hand, was well correlated with the increase of NOx emissions, which might have decrease the residence time in the furnace zone favorable to N<sub>2</sub> formation rather than NO.

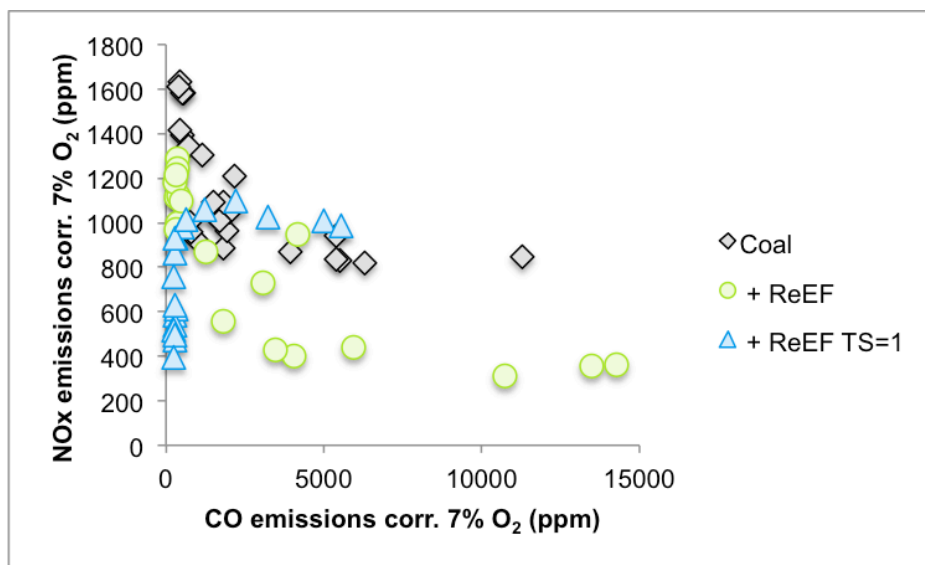


Figure 6-8: NOx emissions in function of CO emissions in absence of air staging.

#### 6.4.4 Effect of feed composition and boiler conditions on HCl emissions

HCl emissions levels were globally low, as they were always below the 100ppm limit, see Figure 6-9. Presence of ReEF™ without sorbent lead to doubled HCl emissions compared to coal alone. This is due to the ReEF™, chlorine content, related to the presence of PVC in the hard plastic fraction. Presence of sorbent seems, however, to capture both sulfur and chlorine, as HCl levels are decreased in their presence. As for the other species, injection temperature had no clear impact on HCl emissions.

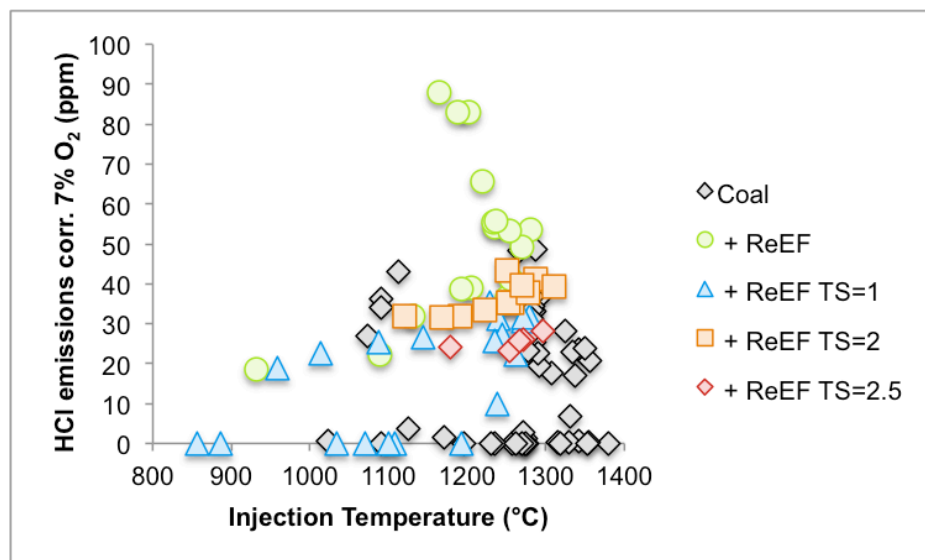


Figure 6-9: HCl emissions vs. Injection temperature.

## 6.5 Conclusions

In this work, co-combustion of coal and a novel refuse derived fuel named ReEF<sup>TM</sup> was studied. It was explained how combining small sorbent particles to bigger fibers particles can be beneficial for the sorbent utilization. Simulation of residence time in an coal-fired boiler showed potential of a 15% increase of sorbent residence time, compared to the basic case of dry furnace sorbent injection, and that for the small sorbent particle size of 3 $\mu$ m. Furthermore, tests were performed in a reactor reproducing the temperature, concentration and gas and solid contacting mode of pulverized coal boilers. Co-combustion tests of coal and ReEF<sup>TM</sup> without sorbent led to SO<sub>2</sub> reduction around 10% compared to the baseline of coal alone. Addition of sorbent in the ReEF<sup>TM</sup> preparation led to SO<sub>2</sub> reduction of 30%, 31% and 48% respectively, for a total stoic of 1, 2 and 2.5. Those reductions are higher than the one observed for coal and sorbent co-feeding at similar conditions. Sulfur emissions were not influenced by the injection temperature or by over fire air. NO<sub>x</sub> emissions, on the other hand, showed reduction with increased over fire air ratio. Furthermore, NO<sub>x</sub> emissions from ReEF<sup>TM</sup> co-firing were lower than those of coal alone, due to the lower fuel-N content of the ReEF<sup>TM</sup>. Finally, due to small amount of PVC in the ReEF<sup>TM</sup> plastic fraction, increased level of HCl were recorded when ReEF<sup>TM</sup> was co-fired with coal. Presence of sorbent, however, reduced the HCl level to that of experiments with coal alone. The high SO<sub>2</sub> emissions reductions obtained in the reactor, at a residence time 4 times smaller than that of industrial pulverized coal boiler, are promising, as it has been shown that increasing the residence time increased SO<sub>2</sub> final capture. Further experiments combining calcium-based sorbent with sodium-based sorbents might even lead to higher SO<sub>2</sub> reduction. Co-firing of ReEF<sup>TM</sup> in existing pulverized coal boilers is therefore sensible in terms of power plant environmental performance, as it is a low cost retrofitting technique, as well as in terms of waste energetic valorization, as it allows the production of electricity from waste at high electric efficiency.

## Acknowledgements

The financial support from Accordant Energy LLC<sup>®</sup>, as well as the help from Dingrong Bai and Rouzbeh Jafari are gratefully acknowledged. The financial support in the form of a scholarship attributed by Wallonie Bruxelles International (WBI.World) is also gratefully acknowledged.

## CHAPITRE 7    ARTICLE 4: ReENGINEERED FEEDSTOCK™: A WASTE DERIVED FUEL CONTAINING ALKALINE SORBENT FOR PULVERIZED COAL BOILERS

*Odile Géraldine Vekemans, Jean-Philippe Laviolette, Jamal Chaouki\**

*Chemical Engineering Department, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, succ. Centre-Ville, Montréal, QC, Canada H3C 3A7*

\*Corresponding Author (jamal.chaouki@polymtl.ca, Tel: +1 (514) 340 4711 ext. 4034)

Article soumis à une revue scientifique avec comité de lecture (2015).

### **Abstract**

Coal is the second largest source of energy worldwide and is predominantly use to produce electricity. In the United States, around 650 power plants, which majority was build before the 1990's, produce electricity from coal. They are the major source of U.S. SO<sub>2</sub> emissions. It is therefore crucial to develop low cost, easy to implement, retrofitting techniques to improve environmental performance of existing coal-fired power plant. The technology studied in this paper was developed by the American company Accordant Energy LLC®. It combines waste derived fuel co-firing and sorbent blending, through a novel engineered fuel composed of both waste and alkaline sorbent. This novel fuel is called ReEngineered Feedstock™ or ReEF™. This paper presents an experimental study of ReEF™ co-firing with coal in a pilot-scale pulverized coal boiler. The results show that ReEF™ co-firing resulted in a higher sorbent utilization and a higher sulfur emissions reduction than the use of sorbent alone. Several combinations of calcium-based and sodium-based sorbents were tested for different stoichiometric amount. Emissions of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and HCl at different feed composition, furnace temperature and air injection pattern (over-fire air or OFA) were measured. SO<sub>2</sub> emission reductions of up to 55% were observed during experiments at gas residence time 4 times lower than that of pulverized coal boiler. The slagging propensity of the ashes in the reactor was also studied. Finally, a model was developed that satisfactorily predicted the experimental SO<sub>2</sub> emissions. This model was further applied to conditions typical of existing PCB.

**Key words:** Waste, Pulverized coal, Co-combustion, SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> emissions, Slagging, Model



## Nomenclature

$\alpha_{i,j}$	Stoichiometric coefficient of species $i$ in reaction $j$ (-)	$\Phi$	Step function (-)
$c_{p_i}$	Thermal capacity (J/kg.K)	$Q_{in}$	Inlet gas flow rate (m <sup>3</sup> /s)
$C_{d_i}$	Drag coefficient (-)	$r_j$	Reaction rate (g/m <sup>3</sup> .s or mol/m <sup>3</sup> .s)
$C_i$	Molar concentration (mol/m <sup>3</sup> )	$\rho_i$	Density (kg/m <sup>3</sup> )
$C_{wt_i}$	Mass concentration (g/m <sup>3</sup> )	$\sigma$	Stefan-Boltzmann constant (5.67x10 <sup>-8</sup> W/m <sup>2</sup> .K <sup>4</sup> )
$d_p$	Particle diameter (m)	$T_{dec,i}$	Decomposition temperature
$\Delta Q_{p,Na}$	Heat flux to sodium-based sorbent particle (W/m <sup>2</sup> )	$T_g$	Gas temperature (K)
$\varepsilon_i$	Emissivity (-)	$T_{in}$	Inlet temperature (K)
$F_i$	Molar flow rate (mol/s)	$T_p$	Particle temperature
$g$	Acceleration of gravity (9.81m/s <sup>2</sup> )	TS	Total stoic (-)
$h_i$	Heat transfer coefficient (W/m <sup>2</sup> .K)	$U_i$	Superficial velocity (m/s)
$M_i$	Molar mass (g/mol)	$V_j$	Product yield (g/g <sub>F</sub> )
$N_p$	Flow rate of particles (s <sup>-1</sup> )	$V_j^*$	Ultimate product yield (g/g <sub>F</sub> )
$p_1$ à 5	Polynomial coefficients (variable)	$x_i^j$	Mass fraction of $i$ in $j$ (-)
		$z$	Reactor height (m)

In figures:

Caption	Coal	ReEF™ waste based	CaCO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	Trona
CaCO <sub>3</sub>	x		x		
ReEF, TS=0	x	x			
(ReEF,) Na/Ca=0	x	x	x		
(ReEF,) Na/Ca=0.1 Trona	x	x	x		x
(ReEF,) Na/Ca=0.1	x	x	x	x	
(ReEF,) Na/Ca=0.5	x	x	x	x	

## 7.1 Introduction

According to the US EIA (2013), coal is the second largest source of energy worldwide. In 2010, coal held a 28% share, which was equivalent to  $147 \times 10^{15}$  BTU at the time, and it is projected to hold a 27% share in 2040, which will be equivalent to around  $220 \times 10^{15}$  BTU. Coal is predominantly used to produce electricity. It is the bigger source of electricity worldwide and is predicted to keep this title at least until 2040, even if the growth of coal consumption is predicted to decelerate. One of the coal's features is that three countries largely dominate its consumption: China (47% of total consumption), the United States (14%) and India (9%).

In the United States (U.S.), coal power plants equipped with pulverized coal boilers are the dominant source of electricity generation (US EPA, 2010), with around 650 power plants currently accounted for (Global Energy Observatory, 2015). This fleet, however, is quite old as most of the coal-fired power plants were built before 1990 (US EIA, 2011). Coal power plants being the major source of  $\text{SO}_2$  emissions in the U.S., efforts towards the development of  $\text{SO}_2$  control technologies with low investment and low energy requirements are crucial to enable retrofitting of old power plants. Among the  $\text{SO}_2$  control technologies available, direct injection of sorbent in the furnace is an interesting candidate, as it combines low cost, ease with which it can be implemented to existing boilers, attractiveness of a dry product and reduced space requirements (Milne et al., 1990). Its disadvantages, however, are that, because of the high temperature and low residence time characteristic of PCB,  $\text{SO}_2$  reduction efficiencies only up to 25-50% can be achieved (Cheng et al., 2003), and that risks of slagging and fouling on the boilers surfaces are increased. Slagging generally refers to molten deposits within the high-temperature sections of the boiler in areas directly exposed to flame radiation such as the furnace walls (Fernandez-Turiel et al., 2004; Su et al., 2001). Fouling deposits, on the other hand, are produced in the lower-temperature convective sections of the boiler (e.g. superheaters, reheaters and economizers) (Fernandez-Turiel et al., 2004). Such deposits can lead to reduction of boiler reliability and availability and to unscheduled plant shut-downs (Kupka et al., 2008). Their control is therefore of crucial importance for plant operators.

Partial substitution of coal by a more renewable and less pollutant fuel, such as fuel derived from municipal solid waste (MSW), is also a promising technique to reduce pollutant emissions of existing coal power plant. The biogenic fraction of MSW, which makes the derived fuel partially

renewable and partially CO<sub>2</sub> neutral (Dunnu et al., 2009), and its very low sulfur content, ensure, when co-fired in PCB, improved environmental performance. However, biogenic fuels characteristically contain high levels of alkalis, which easily vaporize or react to form low melting point eutectics as they pass through the boiler (Miles et al., 1996), which also leads to increased fouling and slagging. Anyhow, even strictly from a waste management point of view, waste derived fuel co-firing in industrial power plant is environmentally sound as it is less pollutant than landfill, and even than landfill with gas recovery and valorization (Kaplan et al., 2009).

Because of the reduced total sulfur content of the inlet fuel, PCBs operated with co-combustion of waste derived fuel have reduced SO<sub>2</sub> emissions (see Chapter 5). Nonetheless, co-firing ratios being generally less than 30%energy, this reduction is not sufficient to reach the SO<sub>2</sub> emissions levels authorized by current legislations. Therefore, the company Accordant Energy LLC<sup>®</sup> (Vermont, USA), formerly known as ReCommunity Inc., developed a novel engineered fuel combining waste derived fuel and sorbents, called ReEngineered Feedstock<sup>™</sup> or ReEF<sup>™</sup> (Bai, 2013; Calabrese and Bai, 2010; Zhu et al., 2014). This fuel has the combined advantages of being partially renewable and having a low sulfur content and a high calorific value, due to its waste derived fraction, as well as achieving SO<sub>2</sub> captures in solid state due to its sorbent fraction. Combining sorbent and waste derived fuel being a novel idea, this work focuses on the study of the co-combustion of coal and ReEF<sup>™</sup> of various sorbent content in an environment similar to that of pulverized coal boilers and on the assessment of their behaviour in terms of gaseous emissions and slagging propensity. Furthermore, a model is developed to describe solid and gas species evolution along the reactor height, which is then extended to conditions measured in an existing pulverized coal boiler. Finally, results obtained during a full-scale ReEF<sup>™</sup> co-combustion trial are compared to model predictions.

## **7.2 Experimental**

### **7.2.1 Sorbent selection**

ReEF<sup>™</sup> is a very versatile feedstock, as its composition and particle size distribution can be tailored depending on its end-use. In the case of pulverized coal boiler co-firing, sorbents with high reactivity and low costs were targeted.

Because of its wide availability and low cost, limestone ( $\text{CaCO}_3$ ) is the sorbent the most studied and the most used in furnace sorbent injection (Goots et al., 1992), and was therefore a natural choice. However, its performances are limited in PCB environment because of the high temperature.  $\text{CaSO}_4$ , the sulfation product of  $\text{CaCO}_3$  in an oxidizing environment, was shown to scarcely decomposes below  $1050^\circ\text{C}$ , but its decomposition dramatically increased to 96wt% at  $1300^\circ\text{C}$  (Cheng et al., 2003). Therefore, while  $\text{CaCO}_3$  injection gives considerable  $\text{SO}_2$  reduction efficiencies of 40%-90% in fluidized bed combustors with furnace temperatures of  $800\text{-}1000^\circ\text{C}$  (Anthony and Granatstein, 2001), they give much lower  $\text{SO}_2$  reduction efficiencies of 25-50% in pulverized coal boilers at  $1000^\circ\text{C}$ - $1600^\circ\text{C}$  (Cheng et al., 2009).

It has been previously shown that doping the limestone particles with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  increases the utilization and the sulfation rate (Wang et al., 2007a). Furthermore, sodium bicarbonate, or  $\text{NaHCO}_3$ , draw attention as a dry additive injection material for dry flue gas desulfurization systems, mainly because of its abundance and the proximity of nahcolite deposits (naturally occurring form of  $\text{NaHCO}_3$ ) to oil shale reserves (Keener and Davis, 1984). Numerous studies focus on the reaction of  $\text{NaHCO}_3$  and its calcine  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  with PCB flue gas at temperatures between  $175^\circ\text{C}$  and  $350^\circ\text{C}$  (Keener and Davis, 1984; Pilat and Wilder, 2007) and observed  $\text{SO}_2$  removal in the 40-80% range for total stoic of 0.5 to 2.5 (Pilat and Wilder, 2007). Furthermore, sodium-based sorbents present high effectiveness towards hydrogen chloride (Verdone and De Filippis, 2004). In addition to nahcolite, trona or  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{NaHCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , also called sodium sesquicarbonate, is also a candidate for dry sorbent injection. One of the main drawback of sodium-based sorbents, however, is their low melting point, as  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  melts at  $851^\circ\text{C}$  (Newkirk and Aliferis, 1958) and there propensity to sinter at temperature as low as  $316^\circ\text{C}$  (Wu et al., 2004).

Although sodium bicarbonate and trona are more expensive than lime or limestone, they can achieve very high sodium utilization (Wu et al., 2004). Therefore, in order to reach higher sulfur capture, mixes of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{NaHCO}_3$ , as well as mixes of  $\text{CaCO}_3$  and trona were added in the ReEF<sup>TM</sup> and were tested in this study.

## 7.2.2 Materials

Experiments were performed using a bituminous coal and a waste derived fuel called ReEngineered Feedstock<sup>TM</sup> (ReEF<sup>TM</sup>) of different compositions, developed and processed by the company Accordant Energy LLC® (Calabrese and Bai, 2010). This ReEF<sup>TM</sup> consists of a waste fraction combined with different sorbents. The waste fraction is made of 80% waste fibers (paper, cardboard, wood and some textiles), 10% waste hard plastics (HDPE, PS and PVC) and 10% waste soft plastics (LDPE and LDPP). The ReEF<sup>TM</sup> without sorbent consists of a mixture of particles of fiber and plastics, which decompose independently (as described in Chapter 3). SEM analysis identified that the fiber particles were of bigger size than the plastic particles, with a respective 400µm and 110µm sphere equivalent diameter (see Chapter 6 for more details). The properties of the coal and the ReEF<sup>TM</sup> are listed in Table 7-1.

Tableau 7-1: Fuel properties.

	TS, -	Na/Ca, -	Proximate Analysis (±5%), wt%				Ultimate Analysis (±0.01%), wt%					EDXRF (±5%), wt%			HHV, MJ/kg
			WC	VM	FC	Ash	C	H	N	O	S	Cl (10 <sup>-3</sup> )	Ca	Na	
Coal	-	-	2.6	35.7	51.6	10.1	71.5	4.8	1.8	8.5	1.40	0.4	0.13	0.03	28.85
ReEF <sup>TM</sup>	0	-	1.0	82.5	14.1	2.4	55.6	7.7	0.2	32.9	0.20	4.7	1.72	<1	23.71
ReEF <sup>TM</sup>	1	0	2.6	78.9	7.5	11.0	45.8	6.1	0.31	34.2	0.12	3.8	13.4	0.14	19.72
ReEF <sup>TM</sup>	2	0	1.9	74.8	6.3	17.0	42.8	5.7	0.27	32.4	0.07	2.7	18.6	0.17	16.83
ReEF <sup>TM</sup>	2.5	0	1.6	73.6	5.8	19.1	39.3	5.0	0.23	34.8	0.04	3.1	22.8	0.24	16.17
ReEF <sup>TM</sup>	1	0.1	2.7	77.9	8.8	10.6	47.7	6.5	0.31	32.1	0.11	8.2	11.8	0.44	19.95
ReEF <sup>TM</sup>	2	0.1	1.6	73.4	7.0	18.0	41.8	5.2	0.21	33.1	0.13	6.1	18.0	0.93	16.51
ReEF <sup>TM</sup>	2.5	0.1	1.5	71.9	7.0	19.5	39.6	5.0	0.17	34.1	0.07	7.3	20.9	1.25	15.17
ReEF <sup>TM</sup>	1	0.5	2.0	71.3	7.7	19.1	39.0	5.0	0.17	34.8	0.03	4.1	19.1	1.85	14.68
ReEF <sup>TM</sup>	2	0.5	1.8	72.8	8.9	16.5	41.0	5.1	0.16	35.3	0.13	7.0	16.3	3.05	16.41
ReEF <sup>TM</sup>	2.5	0.5	2.8	72.0	8.6	16.7	39.5	5.1	0.15	35.9	0.05	5.0	16.5	2.62	15.38
ReEF <sup>TM</sup>	1	0.1 Tr	2.4	78.6	8.0	11.0	45.4	6.0	0.22	35.0	0.06	4.0	12.6	0.66	19.25
ReEF <sup>TM</sup>	2	0.1 Tr	2.5	75.3	6.4	15.8	40.9	5.3	0.20	35.2	0.13	6.0	18.7	0.86	16.47
ReEF <sup>TM</sup>	2.5	0.1 Tr	2.8	72.3	6.3	18.6	39.5	5.1	0.18	33.7	0.07	4.0	20.6	0.92	15.21

The sodium-based sorbents used in the ReEF<sup>TM</sup> were SOLVAir<sup>®</sup> Select 200 (97.0% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·NaHCO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O,  $d_p=35\mu\text{m}$ ) and SOLVAir<sup>®</sup> Select 350 (97.5% NaHCO<sub>3</sub>,  $d_p=35\mu\text{m}$ ), both from Solvay Chemicals. The calcium-based sorbent was Cal Carb<sup>TM</sup> AC3 from the

Mississippi Lime<sup>®</sup> company (97.0% CaCO<sub>3</sub>,  $d_p=3\mu\text{m}$ ). The Na/Ca molar ratios tested were 0, 0.1 and 0.5.

All coal and ReEF<sup>™</sup> co-combustion tests were performed with a 20% energy co-feeding of ReEF<sup>™</sup>. The sorbent fraction was tailored to reach a total stoic (TS) of 1, 2 and 2.5. This total stoic was evaluated by addition of the Ca and the Na stoic defined, respectively, as:

$$Ca\ stoic = \frac{\frac{x_{CaCO_3}^{feed} x_{Ca}^{CaCO_3}}{M_{Ca}}}{\frac{x_{coal}^{feed} x_S^{coal}}{M_S} + \frac{x_{ReEF^{TM}}^{feed} x_{Cl}^{ReEF^{TM}}}{2 M_{Cl}}} \quad (7-1)$$

$$Na\ stoic = \frac{\frac{x_{Trona}^{feed} x_{Na}^{Trona} + x_{NaHCO_3}^{feed} x_{Na}^{NaHCO_3}}{2 M_{Na}}}{\frac{x_{coal}^{feed} x_S^{coal}}{M_S} + \frac{x_{ReEF^{TM}}^{feed} x_{Cl}^{ReEF^{TM}}}{2 M_{Cl}}} \quad (7-2)$$

where  $x_i^j$  is the mass fraction of  $i$  in  $j$  (–) and  $M_i$  is the molar mass of the species  $i$  (g/mol).

Because of mineral fillers used in papers and plastics, the waste fraction of the ReEF<sup>™</sup> contains a few percent of calcium. However, it was proven that because of the short residence time in pulverized coal boiler, which is too low to allow significant reaction of this calcium with the SO<sub>2</sub> emitted by the coal, only calcium and sodium from the sorbent should be taken into account in the evaluation of the stoic (see Chapter 5).

Finally, to evaluate the effect of combining sorbent with waste derived fuel compared to sorbent alone, tests with coal and CaCO<sub>3</sub> at a total stoic of 1 and 2 were also performed.

### 7.2.3 Experimental apparatus and procedure

The combustion behaviour of mixtures of coal and ReEF<sup>™</sup> of different composition was studied in the combustion reactor of Polytechnique Montreal, described in Chapter 4 and 5. This combustion reactor (CR) is 4.25m high and has an inside diameter of 5.08cm. Ports every 10cm are available for measure or injection purposes. A representation of the reactor is given in Figure 7-1.

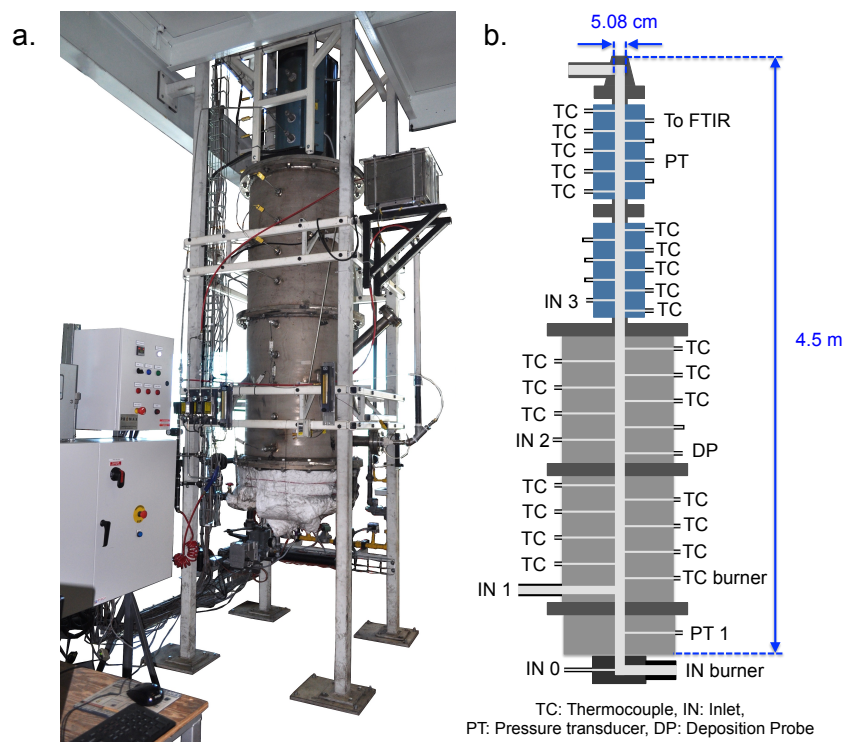


Figure 7-1: Combustion reactor, a. Picture, b. Reactor's instrumentation schematic.

As explained in Chapter 5, the CR is operated in two alternate phases: a heating phase and an experiment phase. During the experiments, the solid is carried by a 120L/min flow of air to the center of the reactor through a 1.5 inches OD tube (showed as IN 1 in Figure 7-1b) at 40.6cm above the burner. The flue gas is sampled at 3.51m above the injection point and is analyzed by Fourier-Transform Infra-Red spectroscopy with an atmosFIR<sup>®S</sup> analyzer from Protea Ltd. In order to evaluate the effect of over fire air (OFA) on the emissions, the air injection was staged with part of the total flow being injected at 76cm above the injection point (IN 2 in Figure 7-1b). Furthermore, in some of the tests, a deposition probe, composed of a ¼ inches outside diameter alumina tube mounted on a stainless steel tube (see picture in Figure 7-2), was introduced in the reactor. The probe was positioned in the center of the reactor at 96cm above the injection point (DP in Figure 7-1b).

The deposition probes were analyzed by a scanning electron microscopy (SEM) system (JEOL model JSM-840) equipped with an X-ray energy dispersive system (EDS) operated at 20kV to obtain semi-quantitative information on deposits composition.



Figure 7-2: Deposition probe before test.

In all tests, coal and sorbent and coal and ReEF™ (with or without sorbent), were premixed manually, before being fed to the feeder.

The combustion conditions tested were adjusted so that the CO<sub>2</sub> concentration at the exit of the reactor was close to 11%vol. They are given in Table 7-2. These conditions allowed the temperature at the bottom of the reactor to be maintained above 1200°C, reaching up to 1500°C in certain tests.

Tableau 7-2: Combustion conditions tested.

Parameters	Conditions
Fuel feed, g/min	25 – 45
Total air flow (20°C), l/min	300 – 700
Gas average residence time, s	0.2 – 0.3
Injection temperature, °C	1200 – 1500
OFA, %vol	0 – 20

As shown in Table 7-2, the gas average residence time was below 0.5s, which is shorter than average gas residence time of typical industrial pulverized coal boiler. The contacting mode between particles and between gas and particles, however, was similar; contrary to fluidized bed experiments where particles and gas mixing and contacting time are greatly enhanced.

### 7.3 Model description

The model used in this study was first developed for coal and limestone, and coal and ReEF™ co-feeding. It is described in great details in Chapter 5 and will therefore not be repeated here. The model combines the kinetic rates of 29 reactions (from  $r_I$  to  $r_{XXIX}$ ) with the hydrodynamic of a simple plug flow reactor. The inputs of the model are the coal, limestone and ReEF™ feed rates, composition and particle size, the airflows, and the gas temperature measured at different height in the reactor. In order to predict the solid and gas behaviour along the reactor height for

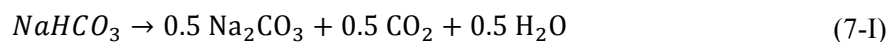


the experiments reported in this paper, the model has to be extended to injection of ReEF™ containing sorbent, as well as to presence of sodium based sorbents that are NaHCO<sub>3</sub> and Trona.

### 7.3.1 Sodium-based sorbent modeling

Because sodium-based sorbents are subject to sintering at temperature as low as 315°C (Wu et al., 2004) and are a major source of ash deposition, few studies are available on the behaviour of NaHCO<sub>3</sub> and Trona at high temperature. Anyhow, based on information glanced in the literature and on experimental observations, we decided to model the decomposition and the sulfation of NaHCO<sub>3</sub> and Trona as follow.

With the increase of temperature, NaHCO<sub>3</sub> decomposes to Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> according to (Keener and Davis, 1984):

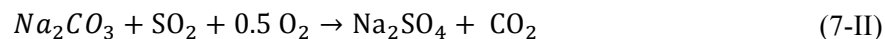


The reported value for the temperature of decomposition is 270°C, and it is the one used in the model, even if NaHCO<sub>3</sub> decomposition is known to occur partially at temperature as low as 40°C (Keener and Davis, 1984). The decomposition of NaHCO<sub>3</sub> to Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> having an enthalpy change of 30.85kcal/mol (Templeton, 1978), we decided to model the decomposition rate as a heat controlled phenomenon, similarly to the degradation of the plastic fraction of the ReEF™:

$$r_{XXX} = C_{NaHCO_3} \frac{\Delta Q_{p,Na}}{\Delta h_{dec,Na} W_{0,NaHCO_3}} \pi d_{p,Na}^2 N_{p,Na} \Phi(T_{p,Na} - T_{dec,Na}) \quad \left[ \frac{g}{m^3 \cdot s} \right] \quad (7-3)$$

$$\Delta Q_{p,Na} = h_{p,Na} (T_g - T_{p,Na}) + \varepsilon_{Na} \sigma (T_g^4 - T_{p,Na}^4) \quad (7-4)$$

Once Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> is formed, two possible roads open: either the temperature is higher than 851°C, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> melts and is integrated to the slag, either it captures SO<sub>2</sub> according to:



Since the temperature in the reactor is really high, both phenomena are modeled as instantaneous.

Finally, literature reports that Trona is composed of approximately 46% of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and 36% of NaHCO<sub>3</sub> (Cho et al., 2008). Therefore, Trona particles are modeled as being composed of NaHCO<sub>3</sub> that calcines then either melts or reacts with SO<sub>2</sub>, and of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> that directly reacts

with SO<sub>2</sub>, as long as the particle temperature is higher than 80°C (Wu et al., 2004) and that SO<sub>2</sub> is available. This way, the reduced slag and increased SO<sub>2</sub> capture observed experimentally with Trona compared to NaHCO<sub>3</sub> is reproduced.

### 7.3.2 Heat, mass and momentum balance

As described in Chapter 5, plug flow reactor models are generally expressed in terms of the evolution of molar flow rate  $F$  (mol/s) along the reactor height  $z$  (m). However, because of their particle size and density, the different solid particles have different slip velocities. In order to take that into account, the model has to be written in terms of molar and mass concentrations,  $C_i$  (mol/m<sup>3</sup>) and  $C_{wt_i}$  (g/m<sup>3</sup>) respectively.

This modeling approach is made possible by the knowledge of the gas temperature evolution in function of the reactor height, which is considered constant during each modeled experiment segment. This gas temperature evolution with the reactor height is evaluated by fitting a polynomial of order 4 (coefficients  $p_1$  to  $p_5$ ) in  $z$  to the average temperature recorded by the thermocouples during each section of the experiments.

The following balance equations must therefore be solved, in order to evaluate the devolatilization profile of the particles along the reactor:

$$\frac{dT_g}{dz} = 4p_1z^3 + 3p_2z^2 + 2p_3z + p_4 \quad (7-5)$$

$$\frac{dT_{p_i}}{dz} = \frac{1}{U_{p_i}} \frac{6}{d_{p_i} \rho_{p_i} c_{p_i}} \left( h_i (T_g - T_{p_i}) + \varepsilon_i \sigma (T_g^4 - T_{p_i}^4) \right) \quad (7-6)$$

$$\frac{dU_g}{dz} = \frac{Q_{in}}{S_f T_{in}} \frac{dT_g}{dz} \quad (7-7)$$

$$\frac{dU_{p_i}}{dz} = \frac{dU_g}{dz} - \frac{1}{U_{p_i}} \left( g \left( 1 - \frac{\rho_g}{\rho_{p_i}} \right) - \frac{3}{4} C_{d_i} \frac{\rho_g}{\rho_{p_i}} \frac{(U_g - U_{p_i})^2}{d_{p_i}} \right) \quad (7-8)$$

$$\frac{dC_{wt_i}}{dz} = \frac{1}{U_{p_i}} \left( -r_{dec_i} - \frac{dU_{p_i}}{dz} C_{wt_i} \right) \quad (7-9)$$

$$\frac{dC_i}{dz} = \frac{1}{U_i} \left( \sum_j \alpha_{i,j} r_j - C_i \frac{dU_i}{dz} \right) \quad (7-10)$$

$$\frac{dV_j}{dz} = \frac{r_{vol,j}}{U_{pf}} \quad (7-11)$$

with  $U_g$  the gas velocity (m/s),  $U_{p_i}$  species  $i$  particle velocity (m/s),  $S_f$  the reactor transversal surface area (m<sup>2</sup>),  $d_{p_i}$  species  $i$  particle diameter (m),  $c_{p_i}$  species  $i$  thermal capacity (J/kg.K),  $h_i$  species  $i$  heat transfer coefficient (W/m<sup>2</sup>.K),  $T_g$  the gas temperature (K),  $\varepsilon_i$  species  $i$  emissivity,  $\sigma$  Stefan-Boltzmann constant (5.67x10<sup>-8</sup>W/m<sup>2</sup>.K<sup>4</sup>),  $g$  the acceleration of gravity (9.81m/s<sup>2</sup>),  $\rho_g$  the gas density (kg/m<sup>3</sup>),  $\rho_{p_i}$  species  $i$  particle density, (kg/m<sup>3</sup>),  $C_{d_i}$  species  $i$  drag coefficient (-),  $\alpha_{i,j}$  the stoichiometric coefficient of species  $i$  in reaction  $j$  (-) and  $r_j$  the reaction rate of reaction  $j$  (mol/m<sup>3</sup>.s). Species  $i$  heat transfer coefficient and drag coefficient are both function of gas and particle properties (Bird et al., 2007; Fogler, 1992). The thermal and physical parameters of the different species are given in Table 7-3.

Tableau 7-3: Physical and thermal parameters of gas and solid.

	$\rho_{p_i}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$C_{p_i}$ (J/kg.K)	$\varepsilon_{p_i}$ (-)	$d_{p_i}$ (μm)
<b>Air</b>	$\rho_g = 1.225 \frac{298.15}{T_g}$ (a)	$c_{pg} = 7.14 \times 10^{-5} (T_g - 273.15) + 11.61 \times 10^{-3}$ derived from (b)	—	—
<b>Coal</b>	1338	See (c)	0.85 (c)	43.9 μm
<b>Fiber</b>	$\rho_{pf} = \rho_{f0} \left( 1 - \frac{\sum V_j}{\sum V_j^*} x_{vm,f} \right)$ $x_{vm,f}=0.75$ , $\rho_{f0}=540$ kg/m <sup>3</sup> (d)	$c_{pf} = 1112 + 4.85(T_{pf} - 273.15)$ (e)	0.95 (e)	400 μm
<b>Hard Plastic</b>	960 (f)	$c_{ph} = \frac{10^3 (4.325 \times 10^{-2} T_{ph} + 17.919)}{MM_{C_2H_4}}$ (g)	0.5 (h)	110 μm
<b>Soft Plastic</b>	900 (i)	$c_{ps} = \frac{10^3 (1.59 \times 10^6 T_{ps}^{-2} + 0.38 T_{ps} - 64.55)}{MM_{C_3H_6}}$ (j)	0.5 (h)	110 μm
<b>Na sorbent</b>	$\rho_{pNa} = \sum_{i=1}^3 x_i \rho_{p_i}$ with $\rho_{pNaHCO_3}=2160$ kg/m <sup>3</sup> , $\rho_{pNa_2CO_3}=2530$ kg/m <sup>3</sup> , $\rho_{pNa_2SO_4}=2664$ kg/m <sup>3</sup> (k)	$c_{pNa} = \sum_{i=1}^3 x_i c_{p_i}$ with $c_{pNaHCO_3} = 990 \ln T_{pNa} - 4659$ $c_{pNa_2CO_3} = 409 \ln T_{pNa} - 1307$ $c_{pNa_2SO_4} = 324 \ln T_{pNa} - 866$ from (l)	0.85	35 μm

Ref: (a) Fogler (1992), (b) Incropera et al. (2007), (c) Authier et al. (2014), (d) Okino et al. (2000), (e) Radmanesh et al. (2006), (f) Peacock (2000), (g) Gaur and Wunderlich (1981a), (h) Agraniotis et al. (2010), (i) Tripathi (2002), (j) Gaur and Wunderlich (1981b), (k) Templeton (1978), (l) Verdone and De Filippis (2004)

## 7.4 Results

The experiments consisted in the injection of coal and ReEF™ mixes to evaluate the gaseous emissions associated with different sorbent ratio and compositions, different OFA ratios and different temperature gradient. During the experiments, the large amount of coal injected allowed the establishment of a stable temperature gradient along the reactor, with temperature at the bottom of the reactor reaching up to more than 1400°C. An example of temperature and concentration profile evolution in time is given in Chapter 6. In order to evaluate the impact of temperature gradient on emissions, each test was separated in two minutes sub-sections for which the temperature and emission measurements were averaged. This way, emissions levels at the exit of the reactor were associated with a temperature profile and an air injection pattern. For a given set of conditions, emissions variations below 15% were observed between tests. For the majority of the tests, levels of CO were below 4000ppm, levels of CH<sub>4</sub> below 200ppm, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> below 15ppm and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> below 10ppm, which indicates fuel complete combustion. SO<sub>3</sub> levels below 5ppm were also recorded. SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and HCl emissions, on the other hand, showed variations with fuel types, air injection pattern and/or temperature, and are therefore analyzed in details in the following sections. In order to simplify the graphs, concise captions, described in the nomenclature section at the start of the paper, are used in all figures.

### 7.4.1 Effect of ReEF™ composition and boiler environment on SO<sub>2</sub> emissions

SO<sub>2</sub> emissions from coal only are quite stable, no matter the air staging ratio or the injection temperature and can therefore be averaged at 1000ppm corrected at 7% O<sub>2</sub>. From there, SO<sub>2</sub> emissions reductions can be calculated for the different mixes under study. They are given in Figure 7-3.

It is shown that presence of ReEF™ without sorbent (or Na/Ca=0, TS=0), led to a SO<sub>2</sub> emission reduction of 10% in average compared to coal alone. This reduction is only due to the reduced total sulfur content of the inlet fuel, supporting the hypothesis that for the boiler residence time we are working at, the ReEF™'s alkali content is not participating to the SO<sub>2</sub> capture. Furthermore, combining ReEF™ and sorbent led to higher SO<sub>2</sub> reduction than the same stoic but for coal and sorbent mixes, with an average reduction of 30% versus 27% at a total stoic of 1, and

31% versus 20%, for a total stoic 2. For a total stoic of 2.5, ReEF™ combined with  $\text{CaCO}_3$  gave a surprisingly high  $\text{SO}_2$  reduction of 47%, which will be further discussed in Section 7.4.5.

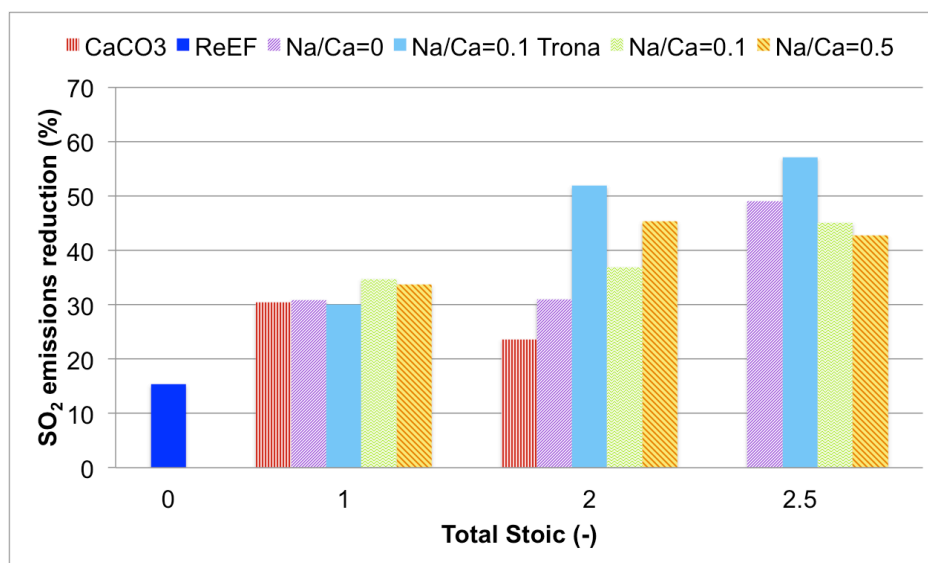


Figure 7-3: Effect of injection composition on  $\text{SO}_2$  emissions.

During co-firing of ReEF™ containing sorbent, increasing the total stoic led to a significant increase in  $\text{SO}_2$  capture. The effect of the Na/Ca ratio, on the other hand is not as straightforward. Presence of Trona instead of  $\text{NaHCO}_3$  presented a higher impact on the sulfur capture than increasing the Na/Ca ratio. For the Na/Ca ratio of 0.1, at high total stoic, ReEF™ with  $\text{NaHCO}_3$  showed lower sulfur emissions reduction than ReEF™ with Trona, as the average  $\text{SO}_2$  emission reduction was 33% with  $\text{NaHCO}_3$  versus 49% with Trona for a TS of 2 and 42% with  $\text{NaHCO}_3$  versus 55% with Trona for a TS of 2.5. These results are surprising, since dry flue gas desulfurization tests showed higher  $\text{SO}_2$  collection efficiency with  $\text{NaHCO}_3$  (50% at TS=1) than with Trona (25-30% at TS=1) (Pilat and Wilder, 2007). They might be due to heavy slag formation inside the reactor, where sorbents may accumulate, making them unavailable to react with  $\text{SO}_2$ . Slagging related issues will be discussed further in Section 7.4.4. Other parameters might also affect the sulfur capture, such as combustion quality, feeding instability, etc.

Finally, no significant effect of injection temperature or OFA on  $\text{SO}_2$  emissions was observed, ensuring stable  $\text{SO}_2$  emissions and sorbent efficiency even with small variations of operation conditions.

During our tests, large SO<sub>2</sub> emission reductions were recorded (up to more than 50%) even though the gas residence time was quite short (less than 0.5s in the reactor). This suggests that even higher reduction could be reached in industrial boiler with a gas residence time up to 4 times longer.

#### 7.4.2 Effect of ReEF™ composition and boiler environment on NO<sub>x</sub> emissions

NO<sub>x</sub> emissions were mainly composed of NO. However, when high levels of CO were recorded (up to 1.45%), N<sub>2</sub>O emissions showed an increase up to 80ppm at the exit of the reactor. Emissions of NO<sub>2</sub>, on the other hand, were negligible at all times (less than 10ppm in all tests).

In Figure 7-4, NO<sub>x</sub> emissions reduction, compared to coal alone, obtained for the different ReEF™ in absence of air staging are given. It is shown that, compare to coal alone, the addition of sorbent led to a small increase in NO<sub>x</sub> emissions (up to 15%). This might be due to the higher air equivalent ratio used in those tests compare to coal and ReEF™ co-combustion tests, creating a fuel lean environment known to increase NO<sub>x</sub> emissions. This might also be due to the ability of calcium to catalytically promote NO<sub>x</sub> formation. On the other hand, the ReEF™ co-firing lead to lower NO<sub>x</sub> emissions than tests with coal alone for all total stoic and Na/Ca ratio tested, due to the lower fuel-bound nitrogen content of the ReEF™ compared to coal. This reduction was up to 67% in the case of ReEF™ with limestone and Trona (Na/Ca=0.1), suggesting sodium induced NO<sub>x</sub> reduction reactions (Jia et al., 2002).

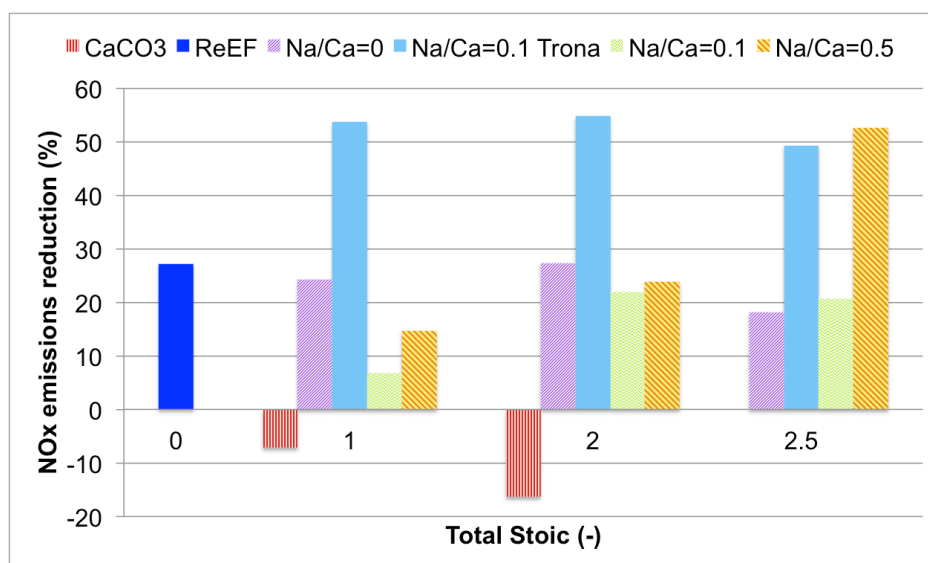


Figure 7-4: Effect of injection composition on NO<sub>x</sub> emissions reduction at 0% OFA.

As for  $\text{SO}_2$  emissions, no clear effect of the injection temperature was observed on  $\text{NO}_x$  emissions for the same OFA ratio, however significant decrease of  $\text{NO}_x$  emissions was observed with the increase in OFA, as shown in Figure 7-5. These results are similar to those of coal alone, air staging being a known technique to reduce  $\text{NO}_x$  emissions in coal power plants, as it creates a fuel rich environment promoting the formation of  $\text{N}_2$  rather than  $\text{NO}$ .

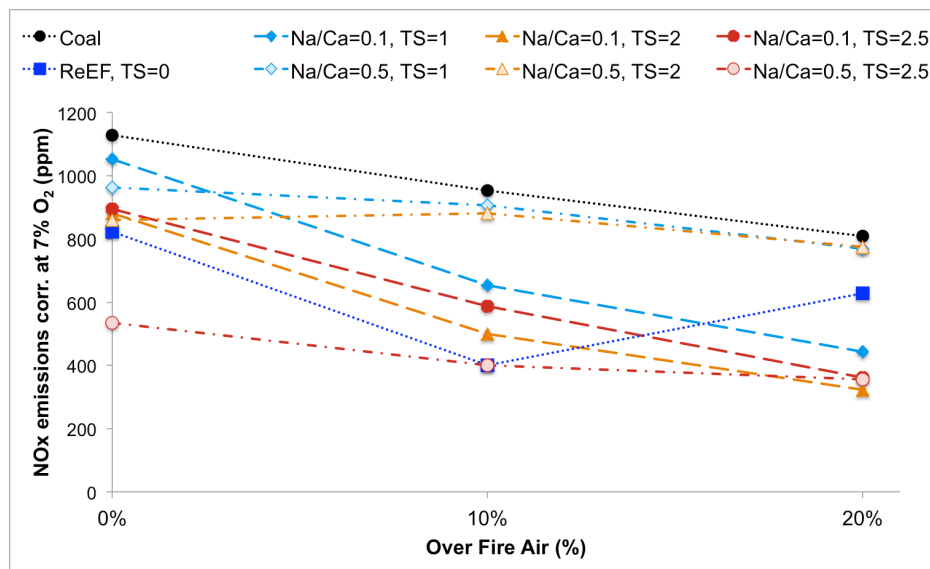


Figure 7-5: Effect of OFA on  $\text{NO}_x$  emissions.

### 7.4.3 Effect of ReEF™ co-firing on HCl emissions

In all cases, as shown in Figure 7-6, HCl emissions were quite low, as they were below 70ppm. Average HCl emissions from coal combustion were around 20ppm. Presence of ReEF™ without sorbent, on the other hand, led to an increase in HCl emissions up to 65ppm in average, due to its chlorine content, originating from the PVC present in the hard plastic fraction. Presence of sorbent combine with ReEF™, however, reduced HCl levels to that comparable to combustion of coal alone, confirming the hypothesis of combined sulfur and chlorine capture by the sorbents. No clear effect of total stoic or Na/Ca ratio was observed on HCl emissions. Finally, no effect of OFA or temperature was observed on HCl levels either.

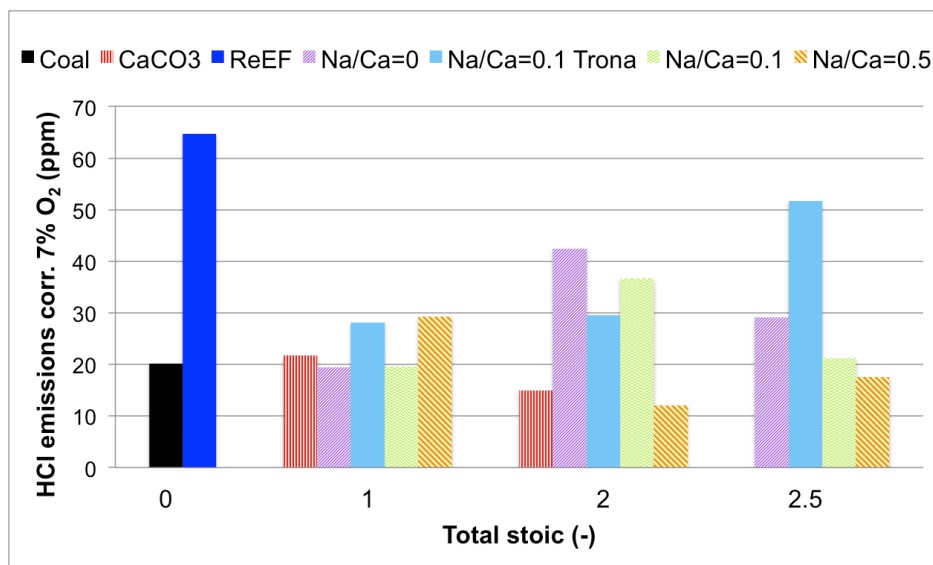


Figure 7-6: Effect of injection composition on HCl emissions.

#### 7.4.4 Effect of ReEF™ composition on ash behavior

Coal combustion alone did not lead to any ash deposit on the wall, nor on the exit section of the reactor. However, as it has been studied before, presence of alkali metals in the feed can lead to severe fouling and slagging issues. Tests with mix of coal and Ca-based sorbent, as well as tests with coal and ReEF™ without sorbent, did not lead to any significant deposit for the time-length of the experiments. Addition of sorbent to the ReEF™, however, and furthermore presence of sodium in the ReEF™, led to heavy slag formation in the lower part of the reactor. Nonetheless, no fouling was ever experienced on the upper metallic part of the furnace, or on the exit.

The deposition probe described in Section 7.2.3 was inserted in the reactor before the heating step previous to tests with total stoic of 2.5. The probe was exposed to the ashes produce by the combustion of coal and ReEF™ for 15 to 20 minutes. The temperature at the height of the deposition probe was around 1100°C. Because the probe had to be remove from the reactor, and therefore had to pass through the whole port curved inside the 30cm thick refractory, collecting the probe in one piece was quite challenging. Pictures of the recovered probes are shown in Figure 7-7.

Co-combustion of coal and ReEF™ containing Trona at a Ca/Na ratio of 0.1 led to a very small slag deposition on the probe (Figure 7-7(a)). The sodium based sorbent present in the ReEF™ is therefore available to capture SO<sub>2</sub> as suggested by the high SO<sub>2</sub> reduction measured during the



tests. The tip of the probe, however, seems to indicate a small deposit, but it was broken during the extraction from the reactor. The only probe that remained intact after extraction was the one from co-combustion of coal and ReEF<sup>TM</sup> with CaCO<sub>3</sub> only (Figure 7-7(b)). This test was among the first one of the whole series of tests performed in the reactor. The probe collected after the co-combustion of coal and ReEF<sup>TM</sup> with NaHCO<sub>3</sub> at a Na/Ca ratio of 0.1 also exhibited deposits, but of a darker color (Figure 7-7(c)). This probe was quite difficult to extract from the reactor and presented a broken tip. It was even harder to extract the probe after testing the mix of coal and ReEF<sup>TM</sup> with NaHCO<sub>3</sub> at a Na/Ca ratio of 0.5, for which only a small piece could be recovered (Figure 7-7(d)). The probe seemed capture in a cluster of slag on the wall of the reactor. Furthermore, large amount of slag was collected at the end of the tests from the bottom of the reactor (Figure 7-7(e)). After numerous tests, the slag even clogged the whole reactor inside diameter and had to be removed with a drill. These agglomerates covered the deposition probe, but also the bottom of the reactor and the tip of the thermocouples, which led to their breakage.

EDS/SEM analysis of different spots of the deposition probes identified the following elements on all the probes: C, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti and Fe. The presence of carbon seemed correlated with the color of the deposits, the bigger the carbon peak, the darker the deposit, suggesting that at least part of the carbon came from unburned char particles captured in the slag. Regarding the other elements, based on the neutron activated analysis of the parent fuels, iron seems mostly to come from coal ashes, while titanium and magnesium seem to be coming from the ReEF<sup>TM</sup>. Phosphorus is also expected to be coming from the ReEF<sup>TM</sup> since many of the biomass fuels contain significant amount of it (Lindström et al., 2007). Large amounts of Si, Al and O were also identified, coming from both ReEF<sup>TM</sup> and coal ashes. Their presence suggests that the slag is composed of a matrix of aluminosilicates, possibly enriched in calcium (Cousins et al., 2011; Russell et al., 2002; Zhang et al., 2002). As expected, the higher the content of Na-based sorbent, the more Na was detected in the slag. Even the small deposit from co-combustion of ReEF<sup>TM</sup> with Trona exhibited a high Na content. More surprisingly, deposits from the co-combustion of ReEF<sup>TM</sup> with Ca-based sorbent also presented a significant Na content, even though no Na-based sorbent was ever introduced in the reactor prior to that test. Na could have been present in trace amount in the limestone and in the ReEF<sup>TM</sup> itself, and form a molten phase that led to the capture of ashes and, combined with Ca and aluminosilicates, led to an increased slag formation. Wang et al. (2007a) revealed the existence of a Na-based desulfurization product

similar to burkeite –  $\text{Na}_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_2$ , which at high temperature can be formed through crystallization from molten phases of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (melting point (mp)  $884^\circ\text{C}$  (Pronobis, 2005)). This double salts was also identified by Zhu et al. 2014.

Regarding the Ca content, it is the highest in slag from co-combustion of ReEF<sup>TM</sup> with  $\text{NaHCO}_3$  for a Na/Ca ratio of 0.1 followed by ReEF<sup>TM</sup> with a Na/Ca ratio of 0, suggesting the deposition on the probe of  $\text{CaO}$  and  $\text{CaSO}_4$ , which both have previously been identified in coal slag (Cousins et al., 2011; Fernandez-Turiel et al., 2004; Zhu et al., 2014). The sulfur content of the slag is the highest for the ReEF<sup>TM</sup> with Na/Ca=0, corroborating the hypothesis of the capture of  $\text{CaSO}_4$  even though  $\text{CaSO}_4$  itself has a relatively high melting temperature ( $1450^\circ\text{C}$ ) (Wang et al., 2007a). However, in presence of Mg, Ca, K and P, low temperature melts such as  $\text{MgK}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (mp  $736^\circ\text{C}$ ) and  $\text{Ca}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (mp  $1143^\circ\text{C}$ ) can appear, forming a sticky base on the slag probe leading to capture of  $\text{CaSO}_4$  particles (Lindström et al., 2007).

Chlorine was only identified on a single spot on the Na/Ca=0.5 slag probe, possibly present as the eutectic mixture  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$  which has a very low melting point of  $625^\circ\text{C}$  (Pronobis, 2005). This sole measure of chlorine suggests that the slag content in chlorine is quite low, and therefore that it shouldn't cause major corrosion issue. As suggested by the HCl emissions, chlorine seems to be captured by the sorbent particles and to be exiting the reactor in solid form.

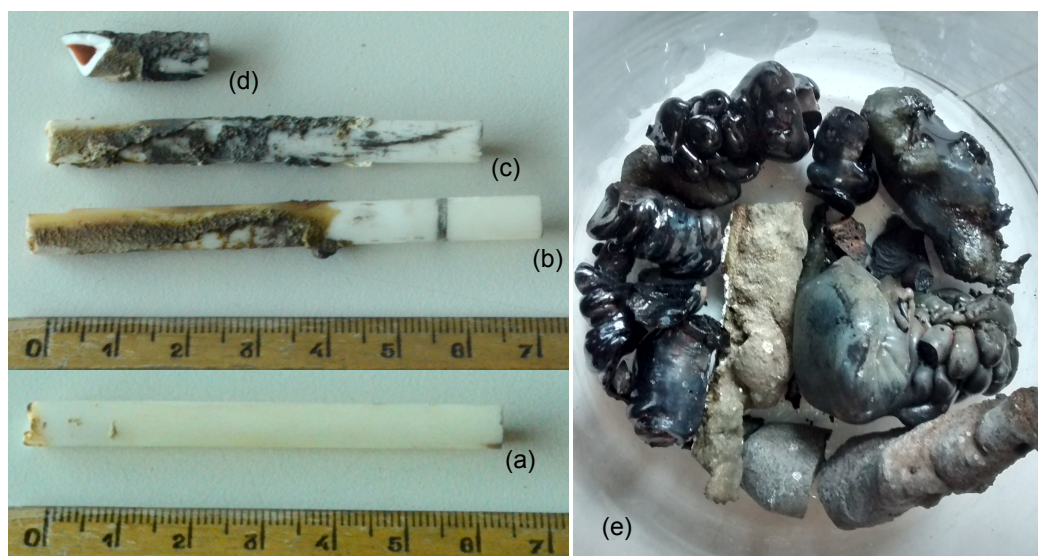


Figure 7-7: Deposition probe collected from the reactor for tests with TS of 2.5, and Na/Ca of (a) 0.1 with Trona, (b) 0, (c) 0.1 with  $\text{NaHCO}_3$  and (d) 0.5 with  $\text{NaHCO}_3$ . (e) Slag collected at the bottom of the reactor at the end of the tests run.

The alkaline content of the deposits suggests that sorbent melting and deposition seems to cause unavailability of the sorbent to capture  $\text{SO}_2$ , which lead to lower  $\text{SO}_2$  reduction and lower sorbent utilization. Increasing the amount of sodium is therefore not a solution to assure higher reduction, as it can only capture  $\text{SO}_2$  if it is not part of heavy slag formation. It is therefore crucial to tailor the sorbent injection so that calcination is completed when coal particles have already reacted and  $\text{SO}_2$  is available.

## 7.4.5 Modeling results

### 7.4.5.1 Prediction of the experimental results

The model was solved for the temperature gradient and inlet flow of every experiment segments. The limestone particles, because of their really small size ( $3\mu\text{m}$ ) were considered to be at the gas temperature. Furthermore, since they are combined with the fibers during the ReEF<sup>TM</sup> preparation, and that it has been experimentally shown that sulfur capture efficiency is increased in presence of ReEF<sup>TM</sup>, they were considered to move in the furnace at the same velocity as the fibers particles. Since, in Chapter 5, the model was proven to successfully describe gaseous emissions from coal combustion with and without sorbent, and from coal and ReEF<sup>TM</sup> without sorbent co-combustion, only experiments with ReEF<sup>TM</sup> combined with sorbent will be discussed. As an example, temperature and velocity profile with axial position in the reactor for a co-combustion test of coal and ReEF<sup>TM</sup> at a  $\text{Na}/\text{Ca}=0.1$  and a total stoic of 1 are given in Figure 7-8.

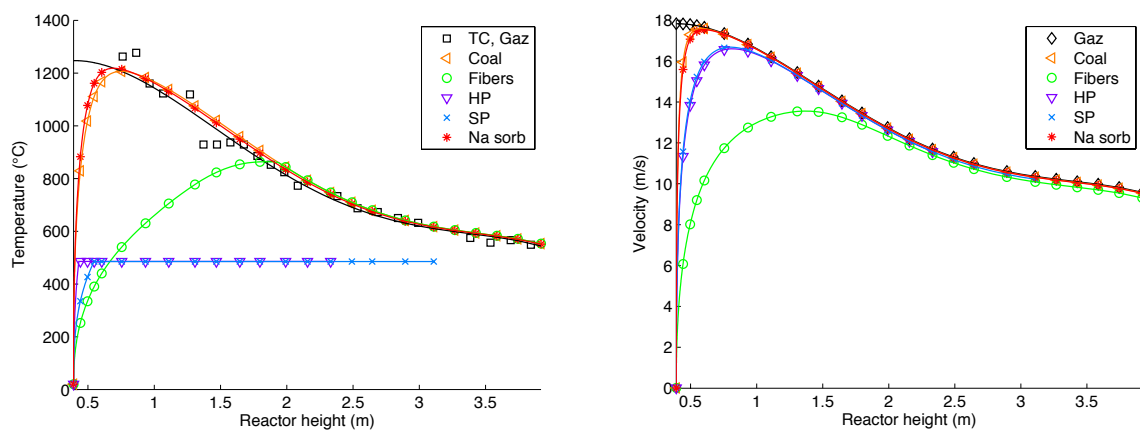


Figure 7-8: Species a. temperature and b. velocity profile along the reactor height during co-combustion of coal and ReEF<sup>TM</sup>,  $\text{Na}/\text{Ca}=0.1$   $\text{TS}=1$  (except for the black squares, the markers on the figure do not represent experimental data).

It can be seen that coal and  $\text{NaHCO}_3$  particles quickly heat up to the gas temperature. Their slip velocity is also rapidly negligible. Their residence times in the reactor are therefore quite similar to that of the gas. As discussed in Chapter 5, the fibers particles contained in the ReEF<sup>TM</sup>, on the other hand, because of their bigger particle size, take longer to be heated up to the gas temperature. Furthermore, their velocity in the reactor is lower than that of the gas up to half of the reactor. Their gas residence time is therefore greatly enhanced. Regarding the plastic particles contained in the ReEF<sup>TM</sup>, Wey and Chang (1995) measured that polymer particles incineration happened at a stable particle surface temperature of  $485^\circ\text{C}$ , even for higher furnace temperature, which is incorporated in the model. The plastics particles are therefore quickly heated up to  $485^\circ\text{C}$  where they remain. Since they are modeled as pure plastic, once their decomposition over, no mineral matter and therefore no particle is left, hence the interruption of the temperature and velocity plots. As for their residence time in the reactor it falls between that of coal and fibers particles. These findings confirm that small limestone particles, if combined to large fiber particles, will experience higher residence time in the boiler, than in the case were they are free in the reactor.

Evolution of the gas species along the reactor height showed a continuous decrease of  $\text{SO}_2$  level along the whole reactor height, contrary to  $\text{NO}$  and  $\text{CO}_2$  levels which are quite stable once all solids have been combusted (around 1.5m from the solid injection point). This is due to its continuous capture by the sorbent. Figure 7-9a presents the evolution of the different sorbent species along the reactor height. It is seen that although sulfur capture by the sodium-based sorbent occurred within the first 4 cm from the injection point, while the sorbent particle temperature is below  $851^\circ\text{C}$ , calcium-based sorbent captures  $\text{SO}_2$  along the whole reactor height. It is also shown that  $\text{NaHCO}_3$  quickly decomposes into  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , which instantaneously reacts to form either  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  or melted  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . The calcium-based sorbent, however has a really low utilization, as less than 2%mol of  $\text{CaCO}_3$  is converted to  $\text{CaSO}_4$ .

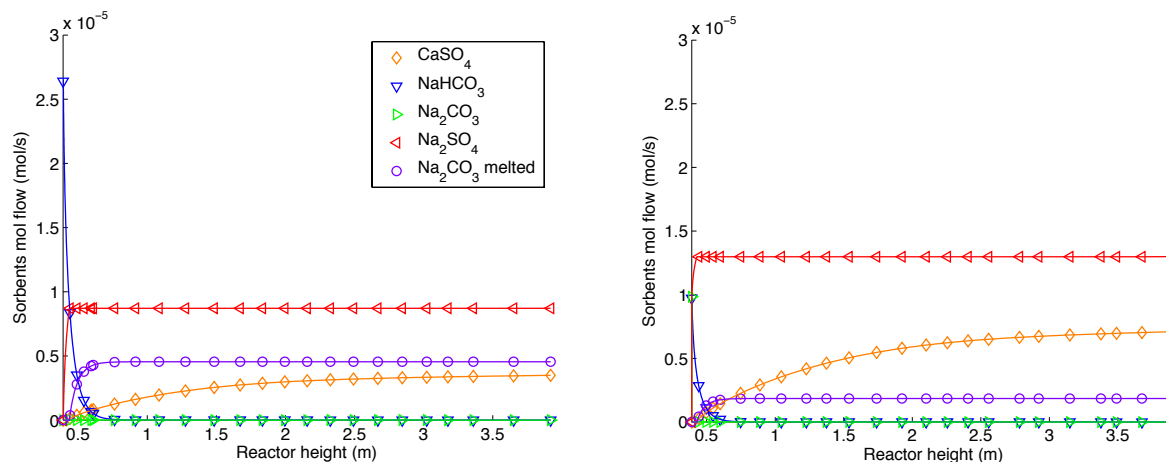


Figure 7-9: Sorbent species molar flow evolution along the reactor height during co-combustion of coal and ReEF™, Na/Ca=0.1 TS1, a. with NaHCO<sub>3</sub> and b. with Trona as the sodium-based sorbent (the markers on the figure do not represent experimental data).

In Figure 7-9b, the evolution of the sorbent species in the case of coal and ReEF™ at the same total stoic of 1 and Na/Ca ratio of 0.1 but containing Trona instead of NaHCO<sub>3</sub> is given. Since Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> is available from the injection point, larger amount of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> are formed before the temperature reaches the melting point of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. The sodium-based sorbent conversion to Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> associated with the use of Trona is therefore 85%mol against 64%mol for NaHCO<sub>3</sub> injection. The simulated higher SO<sub>2</sub> capture and reduced melt formation reproduces the experimental observations.

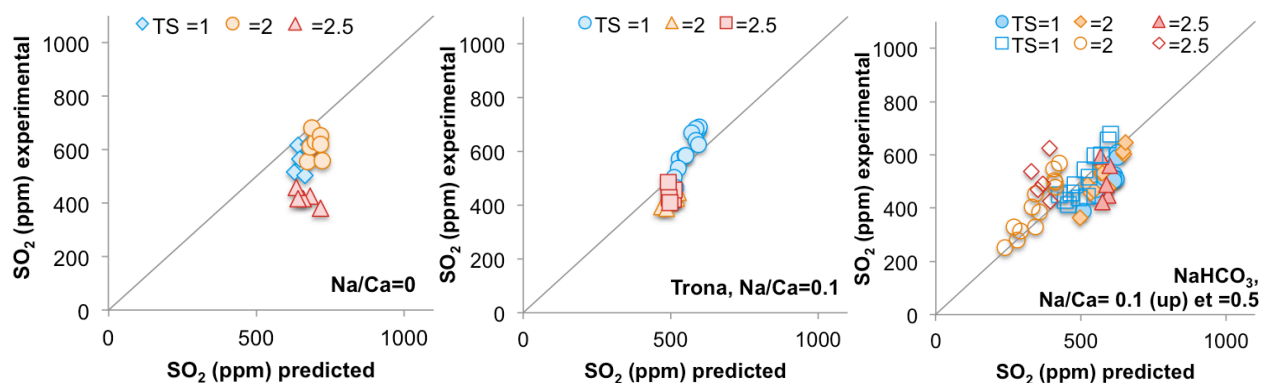


Figure 7-10: Comparison between predicted and experimental SO<sub>2</sub> levels.

A thorough comparison between model and experimental points is given for SO<sub>2</sub> emissions in Figure 7-10 and for NO<sub>x</sub> emissions in Figure 7-11. Comparison between CO<sub>2</sub> levels are not given, as they are a perfect match since the feed-rate was evaluated from the CO<sub>2</sub> emissions

measured at the exit of the reactor (considering complete combustion, which is the case as is shown by the model).

For all the different ReEF<sup>TM</sup> compositions tested, the model could closely predict SO<sub>2</sub> emissions compared to experimental measures. Considering the simplicity of the model, and the absence of sodium-based sorbent kinetics in the literature, results are satisfactory. The largest discrepancy between model and experimental results was obtained for the tests with ReEF<sup>TM</sup> containing CaCO<sub>3</sub> at a Ca/S ratio of 2.5. These tests gave surprisingly high experimental SO<sub>2</sub> reductions compared to the coal baseline and sodium was identified on the deposition probe. This suggests that we might underestimate the sodium content of that sample, which could be the reason for the high SO<sub>2</sub> capture measured experimentally.

Compared to SO<sub>2</sub> emissions, larger differences between predicted and experimental NO<sub>x</sub> emissions were obtained. In the case of ReEF<sup>TM</sup> with CaCO<sub>3</sub> and ReEF<sup>TM</sup> combining CaCO<sub>3</sub> and NaHCO<sub>3</sub>, the points are centered on the diagonal, which means that the predictions were equally overestimated and underestimated. In the case of ReEF<sup>TM</sup> containing CaCO<sub>3</sub> and Trona, however, the model always overestimated NO<sub>x</sub> emissions. Furthermore, experimentally, high NO<sub>x</sub> reductions compared to the coal baseline were measured. These results confirm that a chemical interaction must take place between trona and NO<sub>x</sub>. In order to include this interaction in the model, further studies are required.

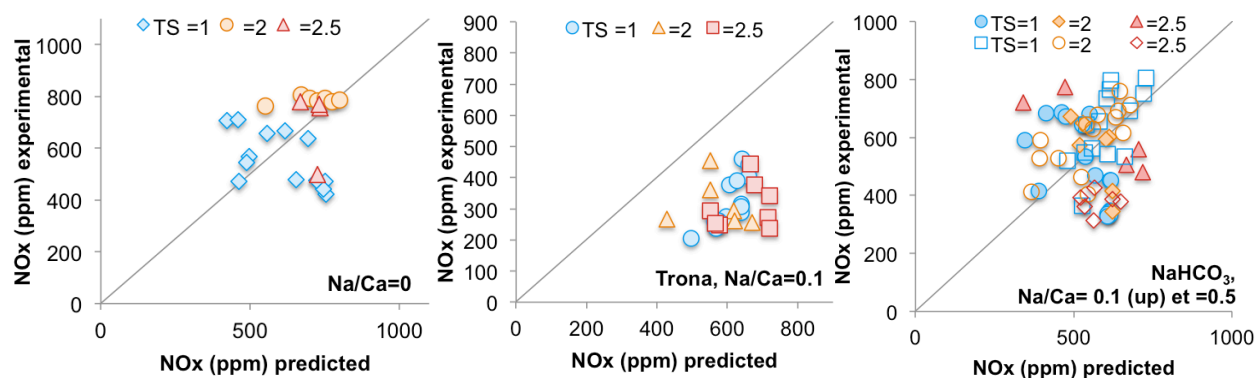


Figure 7-11: Comparison between predicted and experimental NO<sub>x</sub> levels.

### 7.4.5.2 Prediction of SO<sub>2</sub> emission reduction of an existing pulverized coal boiler

The model was shown to satisfactorily predict SO<sub>2</sub> emissions from co-combustion of coal and ReEF™ with and without sorbent. Therefore, its application to temperature and residence time conditions typical of existing pulverized coal boilers will give an idea of the potential of ReEF™ utilization.

As described in Chapter 6, a measurement campaign was conducted at the South Carolina Electric & Gas Canadys generating station in August 2012 (Weeks, 2012). The average temperature gradient measured in the tangentially-fired CE boiler operated at 80MW is given in Figure 7-12. This boiler, which cross-section is of 82.7m<sup>2</sup>, was operated for an average gas residence time of 1.58s, a total airflow of 131.86kg/s and a solid feed-rate of 14.44kg/s.

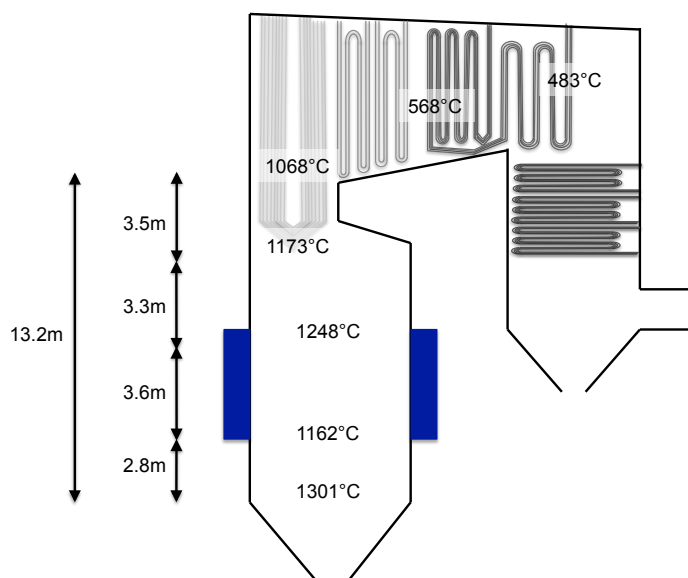


Figure 7-12: Average temperature at different height in the Canadys Generating Station Unit 2 operated at 80MW.

Because during the experiments, no matter the conditions, no effect of OFA was observed on the SO<sub>2</sub> emissions, simulations were performed in absence of air staging and at the temperature and solid and gas flow characteristics of the Canadys Unit 2. As the model was developed for our pilot combustion reactor, the geometry considered is that of a cylinder, which does not represent the reality of the Canadys boiler shape. Anyhow, the goal of these simulations being to evaluate the potential of ReEF™ co-combustion in an existing coal-fired boiler, the degree of accuracy

developed here is sufficient. The SO<sub>2</sub> emissions predicted for the different feed compositions are given in Figure 7-13.

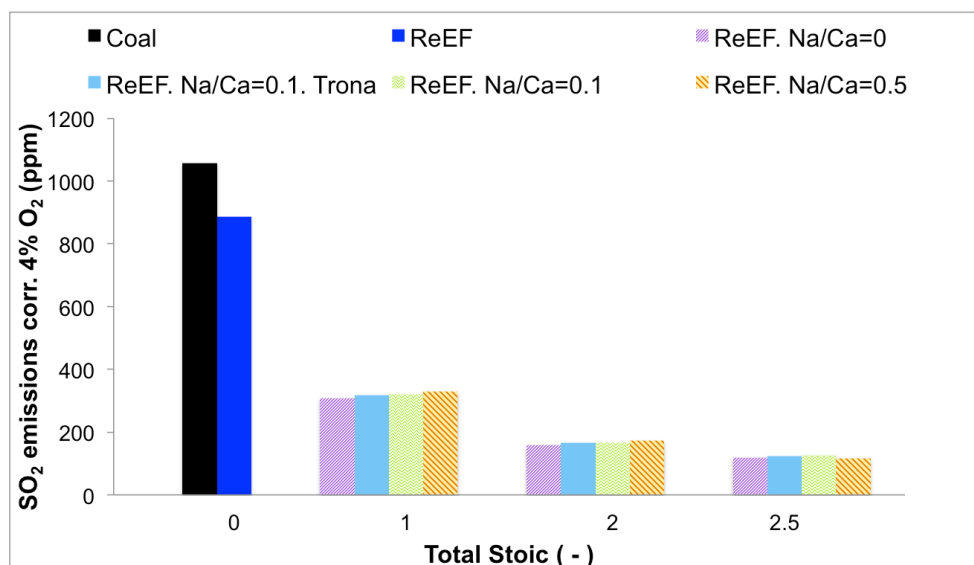


Figure 7-13: SO<sub>2</sub> emissions prediction for ReEF™ co-firing in the existing Canadys Unit 2.

The predictions are so that the addition of ReEF™ without sorbent will lead to a small reduction of the SO<sub>2</sub> emissions of around 15% while addition of ReEF™ combined with sorbent could lead to higher reduction. SO<sub>2</sub> emissions reduction compared to coal alone of around 70% at a TS of 1 and of around 85% at a TS of 2 were predicted, confirming the benefit of working at a TS of 2. Increase it further to 2.5 might not lead to such a beneficial effect as the SO<sub>2</sub> emissions reduction would only increase up to around 88% but for a supplementary sorbent consumption of 1kg per second which is associated to a cost increase of around 45\$/s (or 162 000\$/h).

Furthermore, the model predicted a decrease in sulfur capture with the increase of the Na/Ca ratio. Due to the longer residence time in the reactor, the model results were such that the majority of the sulfur capture was done by the calcium-based sorbent, as it is the only one reacting along the whole reactor length. Because of this dominant SO<sub>2</sub> capture by CaO particles, the beneficial effect of using Trona rather than NaHCO<sub>3</sub> was not reflected in the predictions, neither was the clear benefit of adding sodium-based sorbent in the ReEF™, that were both observed experimentally, especially at high TS. However, sintering and thermal instability of the calcium-based sorbent particles were not taken into account in the model. At this increased residence time in a high temperature environment, they might nevertheless be severe, which will reach to lower sulfur capture by the Ca-based sorbent than predicted. Furthermore, the



predictions stated that the amount of slag produced with Trona is less than twice that produced with  $\text{NaHCO}_3$ , which is of crucial importance for a reliable plant operation. The advantage of using Trona rather than  $\text{NaHCO}_3$  is therefore implied.

According to the model, once again, coal devolatilizes almost instantaneously after being injected in the reactor, with its devolatilization being completed within 2cm from the injection point. Fibers, on the other hand, devolatilize more slowly, and their combustion starts once that of coal is finished, and ends after 60cm in the reactor. This may lead to a staged hot zone in the boiler, and therefore might lead to a longer flame.

In addition to the measurement campaign conducted in August 2012, a ReEF<sup>TM</sup> co-combustion trial was performed in October 2013 (Weeks, 2013). The ReEF<sup>TM</sup> used in the trial was composed of 10% fibers, 25% mixed plastics, 20%  $\text{Ca(OH)}_2$  and 45%  $\text{NaHCO}_3$  and tests were performed for an approximated 8%e co-firing. Observed  $\text{SO}_2$  emission reductions were around 53%, and peaked up to 69%. Mercury emission reductions of around 65% were also recorded. No mention was made of a longer flame, but fibers content in the feed was quite low (less than 2%wt).

When the model was run for the ReEF<sup>TM</sup> composition of the trial,  $\text{SO}_2$  emissions reductions of around 95% were predicted. Furthermore no variation of the extent of  $\text{SO}_2$  capture was observed with temperature variations (each elevation was characterized with an average temperature, but also with a minimum and maximum temperature, which were also used as model input).

With the analysis of the model results, it was seen that the majority of the sulfur capture was made by the sodium-based sorbent. This was due to their large availability ( $\text{NaHCO}_3$  accounted for 10% of the feed) and to the instantaneous reaction rate of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  formation. The way the model is build, it is considered that as soon as the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  particles reach their melting temperature of  $851^\circ\text{C}$ , they are not available anymore to capture  $\text{SO}_2$  as they are part of the slag. In the combustion chamber of the industrial PCB, since the temperature is as high as  $1400^\circ\text{C}$  and is quite heterogeneous on the reactor cross-section and since mixing of solid and gas is poorer than in the lab-scale combustion reactor, it is reasonable to envisage that  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  particles melt faster than predicted and therefore have a reduced availability. Considering that they enter the reactor at  $800^\circ\text{C}$ ,  $\text{SO}_2$  emission reduction between 40% and 75%, depending on the temperature gradient, were predicted with the model, which fits the full-scale experimental results.

## 7.5 Conclusion

Combining ReEF<sup>TM</sup> and sorbent led to a higher sorbent utilization and a higher sulfur emissions reduction than the use of sorbent alone. Several Ca-based sorbent and Na-based sorbent combinations were tested at different total stoic. Globally, increasing the total stoic led to an increase in sulfur capture. The combination that reached the highest SO<sub>2</sub> emission reduction (up to 55% for a total stoic of 2.5) combined to the lowest slagging propensity was the ReEF<sup>TM</sup> composed of waste, CaCO<sub>3</sub> and Trona at a Na/Ca ratio of 0.1. Since the residence time in the reactor was 4 times smaller than that of a coal-fired boiler, even further SO<sub>2</sub> emission reduction could be obtained in existing pulverized coal boiler. A model was developed to predict SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> emissions from co-firing of ReEF<sup>TM</sup> containing sorbent, based on kinetics from the literature and that did not contain any fitting parameters. The model being able to successfully predict SO<sub>2</sub> emissions observed experimentally and observed during a full-scale trial, it was run for a temperature gradient, gas and fuel flow rates and a gas residence time of an existing boiler. Results show potential of SO<sub>2</sub> reduction of more than 80% just in the furnace itself (not considering additional capture that might occur in the colder region of the boiler). Furthermore, during ReEF<sup>TM</sup> co-feeding experiments, lower NO<sub>x</sub> emissions were measured than for coal and sorbent co-firing, due to the lower N-fuel bound content of the ReEF<sup>TM</sup>. Presence of ReEF<sup>TM</sup>, however, increased the HCl emissions, but the sorbent had a double beneficial effect as it captured both the SO<sub>2</sub> and the HCl.

ReEF<sup>TM</sup> co-firing is therefore a promising solution for power plants retrofitting because of the high SO<sub>2</sub> emissions reduction that can be reached, without any additional flue gas treatment. ReEF<sup>TM</sup> with Trona and CaCO<sub>3</sub> at a Na/Ca ratio of 0.1 and a total stoic of 2 was identified as the most promising combination. The next step is therefore to test that ReEF<sup>TM</sup> in an existing coal-fired boiler to evaluate emissions and slagging propensity in a full size boiler.

## Acknowledgment

The financial support from Accordant Energy LLC<sup>®</sup>, as well as the help from Dingrong Bai, Rouzbeh Jafari and Christine Crowe are gratefully acknowledged. The financial support in the form of a scholarship attributed by Wallonie Bruxelles International (WBI.World) is also gratefully acknowledged. Finally, the authors gratefully acknowledge the help and technical support from Sylvain Simard-Fleury, Tristan Ruthers and Robert Delisle.

## CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE

Dans ce chapitre, des aspects de discussion qui n'ont pas encore été présentés dans les chapitres précédents sont abordés. Le travail expérimental a majoritairement été réalisé au sein de deux systèmes, soit la TGA d'une part et le réacteur de combustion d'autre part, dont l'environnement en termes de vitesse de chauffe, mode de contact gaz-solide et taille d'échantillon diffère fortement. Dès lors, cette discussion générale sera séparée en deux sections.

### 8.1 Expériences TGA et modélisation de la dégradation du ReEF™

Le ReEF™ ou ReEngineered Feedtsock™ est un combustible d'ingénierie combinant sorbant alcalin et déchets papiers et plastiques non recyclables. Le ReEF™ étant hétérogène, la première étape de cette thèse consistait à caractériser son comportement et sa cinétique de dégradation en fonction de ses différents constituants, ce qui est décrit au Chapitre 3. Pour ce faire, la dévolatilisation d'un ReEF™ sans sorbant, ainsi que celle de fibres, de plastiques souples et de plastiques durs (ses constituants), a été étudiée par analyse thermogravimétrique (TGA) à des vitesses de chauffe allant de 5°C/min à 400°C/min. Il a été décidé d'étudier la dévolatilisation du combustible, en absence d'oxygène donc, plutôt que sa combustion, car la dévolatilisation est la première étape de tout procédé thermique, surtout dans le cas des combustibles dérivés des déchets qui ont une teneur élevée en matières volatiles. De plus, la combustion en tant que telle se produit essentiellement en phase gazeuse, après dévolatilisation, au travers de réactions rapides comparativement à celles impliquant les solides.

Dans la littérature, la dévolatilisation des combustibles dérivés de déchets est fréquemment considérée comme étant la combinaison linéaire (LC) de la dévolatilisation des différents types de matériaux les constituants. Toutefois, il arrive que le profil de perte de masse observé expérimentalement diffère de celui prédit par LC. Ces déviations sont alors soit expliquées par des interactions chimiques, soit par des limitations de transfert thermique. Nous avons démontré que, dans le cas du ReEF™, il n'y aurait pas d'interactions chimiques notables entre composants durant sa dévolatilisation, étant donné que les déviations entre courbes expérimentales de perte de masse et prédictions du modèle de LC à hauts taux de chauffe (>100°C/min) peuvent être expliquées par des phénomènes de limitation de transferts de chaleur au sein de la TGA. De plus, au Chapitre 6, nous avons vu à l'aide d'une analyse SEM-EDS que le ReEF™ était constitué de

particules indépendantes de fibres et de plastiques. Le comportement thermique du ReEF<sup>TM</sup> peut donc être évalué comme étant la combinaison linéaire de ceux de ses constituants, pour peu que la température considérée soit bien celle de la particule, et non pas celle du gaz environnant. Ces résultats sont utilisés afin de construire le modèle de combustion décrit au Chapitre 5 et utilisé aux Chapitres 5 et 7.

L'analyse TG des constituants du ReEF<sup>TM</sup> montre également que les fibres produisent une masse résiduelle de char et de cendres 4 fois plus élevée que celle obtenue suite à la dégradation des plastiques. Dès lors, afin de simplifier la construction du modèle de combustion, et vu l'incertitude quant à la composition exacte de chacune des fractions de plastiques, les plastiques souples et durs ont tous deux été modélisés à l'aide de plastiques modèles purs, les variations en termes de composition élémentaire et la présence de cendres et de char au sein du ReEF<sup>TM</sup> étant absorbées par la modélisation des fibres. Autrement dit, en se basant sur la différence entre la composition du ReEF<sup>TM</sup> et celle des plastiques modèles choisis, la quantité de char, de cendres et la composition du tar issus de la décomposition des fibres sont évalués de façon à boucler le bilan de masse global. La vitesse de dégradation des fibres, et la distribution des produits qui en sont issus, étant donné la similarité des courbes de perte de masses et de la composition des fibres et de la biomasse, sont basés sur le modèle de dégradation de bois de copalme d'Amérique (*sweet gum tree*) décrit par Nunn et al. (1985).

Les courbes TG des échantillons de plastiques souples, quant à elles, étaient similaires à celles de polypropylène, ses températures et chaleur de fusion et de dégradation ont alors été utilisées afin de modéliser la fraction des plastiques souples au sein du ReEF<sup>TM</sup>, modèle décrit au Chapitre 5 donc. Les courbes TG de plastiques durs reflétaient la présence de polyéthylène à haute densité, dont les caractéristiques ont été utilisées pour modéliser leur dégradation. Les courbes TG des plastiques durs reflétaient également la présence de PVC. Ce dernier, bien que HCl ait été mesuré expérimentalement en sortie du réacteur, n'a pas été intégré au modèle de combustion. Ajouter le PVC au modèle est dès lors une des pistes à explorer lors de futurs travaux en vue d'améliorer le modèle développé dans cette étude.

Le modèle de combustion ainsi développé a permis de prédire de façon satisfaisante les émissions en sortie du réacteur obtenues expérimentalement. Néanmoins, un échantillonnage à différentes

hauteurs au sein du réacteur des particules en cours de réaction permettrait de corroborer ce modèle. C'est une autre piste à explorer lors d'un projet futur.

Les profils de dégradation du solide en fonction de la hauteur du réacteur obtenus avec le modèle, peuvent alors être comparés à ceux observés au sein de la TGA. Ainsi, on remarque que, au sein du réacteur de combustion, la dégradation du plastique dur est initiée avant celle des fibres qui, elle, précède celle des plastiques souples (voire Chapitre 5), contrairement aux tests TGA où la dégradation des fibres précède celle des plastiques (voire Chapitre 3). Ces différences peuvent être expliquées par l'évolution de la température des particules. En effet, avec les paramètres thermiques choisis dans le modèle, les plastiques durs chauffent plus rapidement que les fibres qui chauffent plus rapidement que les plastiques souples. Du point de vue de la température, par contre, la dégradation des fibres au sein du réacteur commence à 280°C, et celle des plastiques à 485°C, ce qui est similaire aux résultats obtenus par TGA où les fibres commencent à se dégrader à 275°C et les plastiques vers 400-500°C. Par ailleurs, en ce qui concerne les vitesses de décomposition au sein du réacteur, celle des fibres est plus lente que celle des plastiques, dû à l'effet combiné des paramètres cinétiques et de la plus grande quantité de fibres à dégrader. Ceci est également similaire aux résultats TGA où la plage de température de dégradation des fibres était plus étendue que celle des plastiques. Lors de la dégradation des fibres au sein du TGA, par contre, deux étapes de dégradation distinctes sont identifiées: celle correspondant à la dégradation conjointe du cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine, suivie par la dégradation à plus haute température (>400°C) de la lignine seule. Au sein du réacteur, néanmoins, les particules de fibres atteignent rapidement des hautes températures; le temps de résidence à basse température est alors insuffisant pour la dégradation complète du cellulose et de l'hémicellulose et la dégradation des fibres se fait donc en une seule étape. Cette dégradation continue a également été observée par Wang et al. (2014) lors de la combustion de différents types de biomasse à des taux de chauffe similaires à ceux du réacteur de combustion. Ces résultats confirment l'importance d'évaluer la cinétique de dégradation du ReEFT<sup>TM</sup> dans un environnement où les taux de chauffe sont similaires à ceux auxquels il sera soumis lors de son utilisation industrielle.

## 8.2 Tests de co-combustion

### 8.2.1 Variations des niveaux d'émissions liées au FTIR

Avant de poursuivre cette discussion, il me semble pertinent de commenter les divergences entre les valeurs d'émissions obtenues au Chapitre 5 et celles données aux Chapitres 6 et 7. En effet, que ce soit dans le cas du charbon seul, charbon et calcaire ou charbon et ReEF<sup>TM</sup> sans sorbant, les niveaux d'émissions de SO<sub>2</sub> corrigés pour 7% O<sub>2</sub> sont tous plus élevés dans le Chapitre 5 que dans les Chapitres 6 et 7 (ex: 1314ppm vs. 1047ppm en moyenne pour le charbon seul). Toutefois, les prédictions du modèle en termes de SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NO<sub>x</sub>, qui sont faites sur base des concentrations non corrigées, sont similaires à celles obtenues expérimentalement dans les deux cas. De plus, les valeurs de réduction des émissions de SO<sub>2</sub> associées à l'ajout de sorbant et à la co-combustion de ReEF<sup>TM</sup> sont également similaires dans les deux cas. En plus des niveaux de SO<sub>2</sub>, les niveaux de HCl diffèrent également entre chapitres, étant, eux, bien plus faibles au Chapitre 5 qu'aux Chapitres 6 et 7 (ex: 3ppm vs. 20ppm pour le charbons seul).

La source de cette disparité entre niveaux d'émissions peut être reliée à l'analyseur FTIR. En effet, le seul changement majeur qu'il y ait eu entre les expériences décrites au Chapitre 5 et celles décrites aux Chapitres 6 et 7, est l'utilisation non plus d'un FTIR de la marque MKS, mais d'un FTIR de la marque Protea. Ces deux appareils, bien qu'utilisant le même concept de mesure, utilisent des technologies d'acquisition et de traitement de données différentes où les interactions entre espèces gazeuses sont prises en compte différemment.

En ce qui concerne les justes prédictions du modèle dans les deux cas, notons que, même si la correction des émissions est dite être faite sur base de la concentration en O<sub>2</sub>, elle est en réalité faite sur base des valeurs équivalentes de CO<sub>2</sub> (7% O<sub>2</sub> correspond à des émissions de 13.7% de CO<sub>2</sub>); les niveaux de O<sub>2</sub> ne pouvant être lus à l'aide du FTIR. La valeur de référence de CO<sub>2</sub> a été établie lors de différents tests à l'aide du FTIR de type MKS. Il se peut alors que le niveau de CO<sub>2</sub> correspondant à 7% O<sub>2</sub> lu par le FTIR de marque Protea soit supérieur à 13.7%. Ceci est également confirmé par le fait que la valeur maximale de CO<sub>2</sub> obtenue lors de tests avec charbon seul est proche de 15% dans le cas du FTIR de Protea, alors qu'elle ne dépasse pas 12% avec le FTIR de MKS.

Il est ainsi capital, lors de la comparaison des résultats expérimentaux entre les différents niveaux d'émissions obtenus dans cette thèse, mais également lors de la comparaison des résultats publiés dans la littérature, de comparer les niveaux de réduction des émissions de  $\text{SO}_2$  et non pas les valeurs absolues de niveaux d'émission.

### 8.2.2 Difficultés d'alimentation du solide

Durant les tests de co-combustion de charbon et de ReEF<sup>TM</sup>, nous avons expérimenté une beaucoup plus grande difficulté à alimenter les mélanges charbon/ReEF<sup>TM</sup> dans le réacteur que dans le cas du charbon seul et des mélanges charbon/sorbant. En effet, le mélange obtenu est d'une certaine manière plus "élastique" dans le sens où il forme des amas qui se tassent et mènent au blocage du *feeder*. De plus, étant donné que la densité thermique du ReEF<sup>TM</sup> est inférieure à celle du charbon, pour atteindre une même température au sein du réacteur, une alimentation plus importante de solide doit être réalisée, aggravant le problème. Durant les expériences, il était impossible de prédire ces blocages, qui n'arrivaient pas systématiquement. Plusieurs modifications de la ligne d'alimentation (pressurisation ou non du *feeder*, etc.) ont été réalisées pour essayer de les éviter, sans qu'on soit vraiment capable d'identifier les paramètres permettant une alimentation optimale. Les petites variations de pression au sein du réacteur, et dès lors au sein de la ligne d'alimentation, pourraient également être un facteur aggravant le blocage du *feeder*. Ces difficultés peuvent également survenir lors de la co-combustion du ReEF<sup>TM</sup> au sein de PCB existantes. Il est donc très important d'y être attentif et de préparer les tests de façon à ce que le système d'alimentation soit facile d'accès en cas de blocage.

### 8.2.3 Effet du frittage sur la disponibilité des sorbants

Une constatation assez surprenante, faite au Chapitre 5 et au Chapitre 7, est que les tests avec du charbon et du calcaire seul à un stoic de 1 résultent en une meilleure capture du  $\text{SO}_2$  que ceux à un stoic de 2. De prime abord, ces résultats semblaient associés à des variations expérimentales, le modèle confirmant que les niveaux de  $\text{SO}_2$  attendus pour un stoic de 1 sont supérieurs à ceux mesurés expérimentalement (voir Chap. 5). Néanmoins, la reproduction de tels résultats lors d'un tout nouveau set d'expériences présenté au Chapitre 7 semblerait indiquer qu'un phénomène supplémentaire prenne place. Il se pourrait, en effet, qu'à plus haut stoic le frittage des particules de sorbant calcinées soit plus important, chacune d'elles "voyant plus de  $\text{CaO}$  et moins de soufre"

que dans le cas d'un stoic de 1. Ce frittage plus important des particules de CaO réduirait alors la disponibilité des pores de petites taille aux stoics  $>1$ , conditions auxquelles le modèle de capture du  $\text{SO}_2$  par le CaO a été développé (Borgwardt, 1970), les rendant moins accessibles à la capture du soufre. Cet effet n'est toutefois pas vu dans le cas de l'utilisation du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  où la distribution des pores est moins sujette au frittage. Dès lors, pour ce dernier, la réduction des émissions de  $\text{SO}_2$  est directement proportionnelle à l'augmentation du stoic.

### 8.2.4 Comportement de HCl

Parmi les tests réalisés avec différents ReEF™ contenant des sorbants à base de sodium et de calcium, le combustible le plus prometteur en termes de réduction des émissions de  $\text{SO}_2$  et de  $\text{NO}_x$  et de déposition des cendres est le ReEF™ avec un ratio molaire Na/Ca de 0.1 contenant du calcaire et du trona. Par exemple, alors que pour le même ratio Na/Ca à un stoic total de 2, le ReEF™ contenant du  $\text{NaHCO}_3$ , composé pourtant plus dispendieux que le trona, mène à des réductions des émissions de  $\text{SO}_2$  de l'ordre de 35%, l'utilisation de trona permet des réductions d'environ 50%. Ces résultats ont été associés à une plus importante disponibilité du sorbant, la déposition de cendres et de sorbants fondus étant réduite en présence de trona.

Néanmoins, durant ces expériences, les résultats en termes de HCl sont assez surprenants dans le sens où les plus hautes émissions de HCl en présence de ReEF™ avec sorbant sont obtenues durant les tests avec trona à un total stoic de 2.5. Le chlore semble pourtant réagir avec les sorbants, la concentration en HCl étant réduite lorsque le ReEF™ contient du sorbant. Une analyse plus poussée du comportement du chlore serait dès lors intéressante afin de mieux comprendre les phénomènes en jeu au sein de la fournaise. Soulignons néanmoins que le chlore n'a été identifié que sur un seul point sur une seule des sondes de déposition, signe que même si la présence de ReEF™ aggrave les problèmes de déposition des cendres au sein de la bouilloire, les dépôts formés ne sont que peu corrosifs.

Comme mentionné au Chapitre 2, la présence de chlore permettrait de réduire les concentrations de mercure en sortie des fournaies. Une étude combinée du comportement du chlore du ReEF™ et du mercure du charbon devrait alors être réalisée.



### 8.2.5 Difficultés associées à la déposition des cendres fondues

La co-combustion de ReEF<sup>TM</sup> contenant du sorbant, bien que menant à une forte réduction des émissions de SO<sub>2</sub>, est cependant associée à une déposition accrue des cendres au sein du réacteur. Cette déposition a lieu dans la partie à haute température du réacteur, où les cendres forment des amas fondus qui contiennent, en plus d'aluminosilicates, du carbone, du calcium, du fer, du potassium, du soufre et du sodium.

La présence de sodium au sein des dépôts issus des tests de co-combustion de ReEF<sup>TM</sup> contenant uniquement du calcaire est fort surprenante étant donné que ce test précédait toute injection de sorbant à base de sodium au sein de la fournaise. Il se pourrait alors que le sodium provienne des déchets eux-mêmes. Il se pourrait également que le sodium provienne du calcaire (sa pureté en CaCO<sub>3</sub> étant inférieure à 100%), ou qu'il ait été introduit au sein du ReEF<sup>TM</sup> durant sa fabrication (des résidus de sorbant à base de sodium peuvent s'être accumulés dans les équipements de transformation). Quoi qu'il en soit, aucun signe de déposition aigüe des cendres n'a été observé durant les tests de co-combustion de ReEF<sup>TM</sup> sans sorbant. Dès lors, il semblerait que ce soit la présence combinée de sorbant à base de calcium et des composés alcalins (Na, K, etc.) dans le ReEF<sup>TM</sup> qui mène à l'augmentation de la déposition. Cette déposition serait alors bien due à la formation d'eutectiques à basse température de fusion combinant calcium et sodium.

De manière générale, l'étendue de la déposition des cendres au sein du réacteur était beaucoup plus sévère que ce qui était attendu. Durant la phase expérimentale, le réacteur a dû être arrêté et refroidi à plusieurs reprises de façon à pouvoir retirer le brûleur et accéder au centre du réacteur. La Figure 8-1 donne une idée de la difficulté d'accès du centre du réacteur et des défis de nettoyage qui ont découlé de cette accumulation de solide au sein du réacteur.

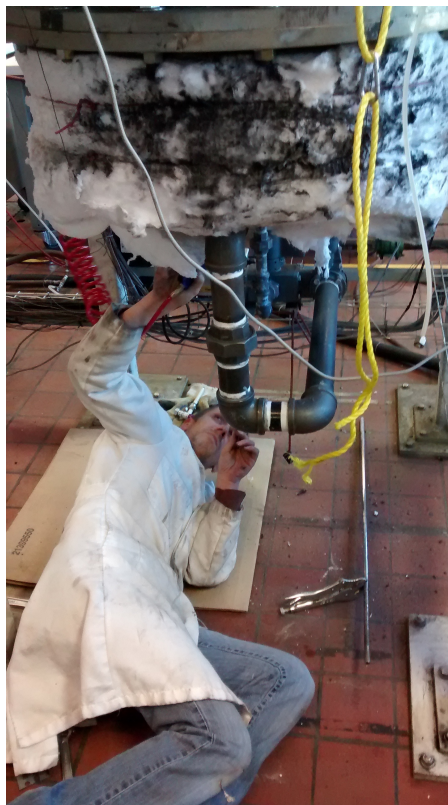


Figure 8-1: Tentative de nettoyage du réacteur.

Étant très peu friables et étroitement liés au réfractaire formant les parois du réacteur, les amas de cendres solidifiés formés étaient extrêmement difficiles à détruire ce qui a mené à des réductions drastiques du diamètre interne du réacteur, rendant difficile la circulation des gaz, jusqu'à la bloquer complètement et rendre impossible l'allumage du brûleur au gaz naturel. Ces résultats soulignent donc l'importance de tester les ReEF™ au sein d'un réacteur pilote avant toute utilisation industrielle, les dommages liés à l'accumulation de dépôts au sein des PCB étant fort coûteux à réparer. Ainsi, la déposition de solide étant bien moins sévère en présence de trona, nous recommandons très fortement l'utilisation de ReEF™ contenant du trona plutôt que du  $\text{NaHCO}_3$ .

De plus, l'utilisation répétée du réacteur combinée à l'accumulation de dépôts solides a mené à l'apparition d'une augmentation de la pression avec l'augmentation de la température au sein du réacteur, observée durant la phase de chauffe au gaz naturel. Un exemple d'évolution de la pression et des températures durant la phase de chauffe du réacteur est donnée à la Figure 8-2.

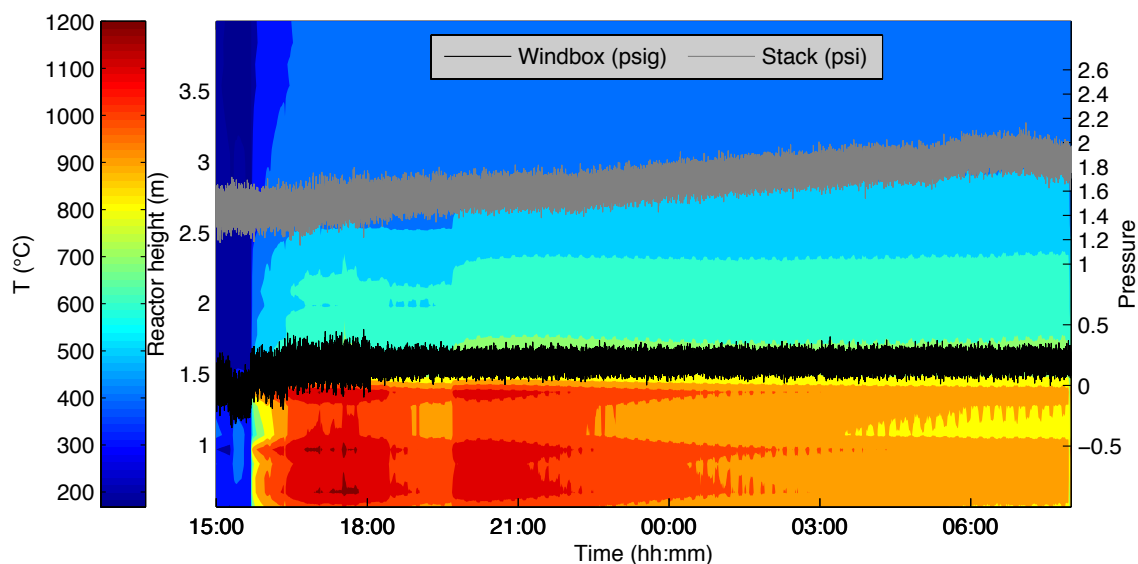


Figure 8-2: Évolution de la température et de la pression au sein du réacteur durant la phase de chauffe.

Cette augmentation de la pression s'est avérée problématique car elle a parfois mené à la perte de flamme au sein du brûleur. Cette perte de flamme semblait due à un reflux de pression au sein de la ligne d'alimentation du gaz naturel, empêchant son débit. Augmenter la pression maximale permise par le détendeur de pression installé sur la ligne de gaz naturel en amont du brûleur (limité actuellement à 20mbar) pourrait alors aider à éviter ces interruptions imprévues du brûleur.

Ces résultats soulignent ainsi l'importance d'une étude préalable de la capacité de déposition des cendres, une co-combustion imprudente à grande échelle pouvant être désastreuse pour les opérateurs de centrales.

## CHAPITRE 9 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Cette thèse livre une des premières études expérimentales traitant de la co-combustion de charbon et d'un combustible dérivé de déchets combiné à des sorbants à base de sodium et de calcium (appelé ReEF™ ou ReEngineered Feedstock™) dans des conditions typiques des bouilloires à charbon pulvérisé. L'objectif principal de cette étude, qui était de contribuer à mieux comprendre et à modéliser la co-combustion de charbon et de ReEF™ à des conditions typiques de celles des bouilloires à charbon pulvérisé, a été atteint.

Dans le cadre de cette thèse, un réacteur novateur permettant de reproduire les conditions de température et de concentration des bouilloires à charbon pulvérisé a été conçu et construit. A l'aide de ce réacteur, plus d'une centaine d'expériences de combustion de charbon seul et de co-combustion de charbon et sorbant et de charbon et ReEF™ de différentes compositions ont été réalisées. De plus, en vue d'étudier la dégradation thermique du ReEF™ et de ses constituants, plus de 70 échantillons ont été analysés par TGA. La meilleure connaissance du comportement du ReEF™ obtenue à l'aide de ces expériences nous a permis de développer un modèle décrivant le comportement du gaz et des particules au sein du réacteur. Ce modèle combine une trentaine de cinétiques de réactions issues de la littérature avec un modèle hydrodynamique de type réacteur piston. Ce modèle, qui ne contient aucun paramètre d'ajustement, a permis de prédire de façon satisfaisante les émissions de NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> observées expérimentalement en sortie du réacteur de combustion. Il a dès lors été utilisé pour évaluer les réductions des émissions qui seraient associées à l'utilisation de ReEF™ au sein d'une bouilloire à charbon pulvérisé existante.

La co-combustion de 20%th de ReEF™ sans sorbant et de charbon a mené à des réductions des émissions de SO<sub>2</sub> de l'ordre de 20%. La présence de chlore au sein du ReEF™, bien qu'à des concentrations fort inférieures à celles pouvant typiquement être trouvées dans les WDF, est néanmoins associée à des émissions de HCl 3 à 5 fois plus importantes que dans le cas du charbon seul. Concernant les émissions de NO<sub>x</sub>, la co-combustion de ReEF™ a également mené à une diminution de l'ordre de 20% comparé au charbon seul, le ReEF™ contenant moins d'azote dit "combustible" que le charbon. De plus, comme dans le cas de charbon seul, l'étagement d'air a permis des réductions encore plus importantes des émissions de NO<sub>x</sub>, et ce sans affecter les émissions de SO<sub>2</sub> ou de HCl.

Comparativement au cas où le sorbant seul est utilisé, la combinaison de sorbant et de ReEF™ permet une réduction accrue des émissions de SO<sub>2</sub>: en présence de calcaire à un stoic de 2.5, la présence supplémentaire de ReEF™ mène à des réductions de 31% des émissions de SO<sub>2</sub> contre une vingtaine en absence de ReEF™. De plus, en ce qui concerne les émissions de HCl, des réductions d'environ 50% comparées à celles associées à la co-combustion de ReEF™ sans sorbant sont observées; menant à des niveaux de HCl comparables à ceux obtenus dans le cas de la combustion de charbon seul.

Afin d'atteindre des niveaux encore plus élevés de réduction des émissions de SO<sub>2</sub>, une combinaison de sorbant à base de calcium et de sorbant à base de sodium a été introduite dans le ReEF™. Vu sa popularité, sa disponibilité et son faible coût, le calcaire a été choisi comme source de calcium. En ce qui concerne le sodium, deux sources ont été utilisées: le bicarbonate de sodium (NaHCO<sub>3</sub>), testé à des ratios molaires dans le ReEF™ Na/Ca de 0.1 et 0.5, et le trona (NaHCO<sub>3</sub>·Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O) à Na/Ca=0.1. Dans le cas de la co-combustion de ReEF™ contenant NaHCO<sub>3</sub>, augmenter le ratio Na/Ca de 0.1 à 0.5 n'a pas mené à une réduction significative des émissions de SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> et HCl. Le plus haut contenu en sodium a par contre mené à une déposition accrue des cendres au sein du réacteur. L'utilisation de trona à la place du bicarbonate de sodium, quant à elle, était associée non seulement à une réduction plus importante des émissions de SO<sub>2</sub> et de NO<sub>x</sub>, mais également à une plus faible déposition des cendres. Des réductions de plus de 50% des émissions de SO<sub>2</sub> à un stoic total de 2 ont ainsi été obtenues, et ce à un temps de résidence au sein du réacteur quatre fois plus court que celui des PCB existantes.

En ce qui concerne le modèle de combustion, ce dernier a permis d'associer les émissions gazeuses observées en sortie du réacteur au comportement des particules au sein du réacteur, et plus particulièrement aux différents temps de résidence, profils de température et profils de décomposition expérimentés par les différents solides. Ces derniers ne sont néanmoins à l'heure actuelle que des suppositions. Échantillonner les gaz et solides à différentes hauteurs au sein du réacteur permettrait alors de corroborer ce modèle.

De plus, afin de développer les connaissances acquises dans cette étude, il serait intéressant de réaliser une analyse approfondie du comportement du chlore, mais également du comportement du mercure et de leurs interactions. Ceci permettrait alors d'intégrer au modèle de combustion l'évolution des espèces contenant du chlore et du mercure.

Approfondir les observations, la caractérisation et la modélisation de la déposition des cendres fondues serait également une piste à développer. La collecte d'échantillons adaptés à une analyse XRD, par exemple, apporterait des informations précieuses quant aux structures présentes.

Concevoir et réaliser des expériences ciblant l'effet des sorbants à base de sodium et de calcium sur la formation et la réduction du monoxyde d'azote est aussi une piste à explorer en vue d'améliorer la compréhension du système et la qualité du modèle.

Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus dans cette thèse semblent indiquer que la co-combustion de charbon et de 20%th de ReEF<sup>TM</sup> contenant du calcaire et du trona à un ratio Na/Ca de 0.1 et à un stoic de 2 est une solution fort prometteuse pour l'amélioration des performances des PCB existantes, et ce sans nécessiter des modifications majeures des centrales au charbon existantes. Cette composition du ReEF<sup>TM</sup> semble dès lors tout indiquée pour un test pilote à grande échelle, les simulations prédisant des réductions de SO<sub>2</sub> de près de 85%. Ceci permettrait, en plus de déterminer les réductions de SO<sub>2</sub> atteignable dans un système industriel, d'identifier les difficultés techniques d'opération des brûleurs mais également des appareils de capture des particules et autres systèmes connexes. Si ces tests sont satisfaisants, le ReEF<sup>TM</sup> pourrait alors être produit à grande échelle et être utilisé dans les centrales au charbon pulvérisé existantes aux US.

## LISTE DE RÉFÉRENCES

- Aboulkas, A., El harfi, K., El bouadili, A., Nadifiyine, M., Benchanaa, M., Mokhlisse, A., 2009. Pyrolysis kinetics of olive residue/plastic mixtures by non-isothermal thermogravimetry. *Fuel Processing Technology* 90, 722-728.
- Adanez, J., Fierro, V., Garcia-Labiano, F., Palacios, J.M., 1997. Study of modified calcium hydroxides for enhancing SO<sub>2</sub> removal during sorbent injection in pulverized coal boilers. *Fuel* 76, 257-265.
- Agraniotis, M., Nikolopoulos, N., Nikolopoulos, A., Grammelis, P., Kakaras, E., 2010. Numerical investigation of Solid Recovered Fuels' co-firing with brown coal in large scale boilers - Evaluation of different co-combustion modes. *Fuel* 89, 3693-3709.
- Alvarez-Ayuso, E., Querol, X., Tomas, A., 2006. Environmental impact of a coal combustion-desulphurisation plant: Abatement capacity of desulphurisation process and environmental characterisation of combustion by-products. *Chemosphere* 65, 2009-2017.
- Andersen, K.H., Frandsen, F.J., Hansen, P.F.B., Wieck-Hansen, K., Rasmussen, I., Overgaard, P., Dam-Johansen, K., 2000. Deposit formation in a 150 MWe utility PF-Boiler during co-combustion of coal and straw. *Energy & Fuels* 14, 765-780.
- Anthony, E.J., Granatstein, D.L., 2001. Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science* 27, 215-236.
- Authier, O., Thunin, E., Plion, P., Schönnenbeck, C., Leyssens, G., Brilhac, J.-F., Porcheron, L., 2014. Kinetic study of pulverized coal devolatilization for boiler CFD modeling. *Fuel* 122, 254-260.
- Ávila, I., Crnkovic, P.M., Milioli, F.E., Luo, K.H., 2012. Investigation of the pore blockage of a Brazilian dolomite during the sulfation reaction. *Applied Surface Science* 258, 3532-3539.
- Backreedy, R.I., Habib, R., Jones, J.M., Pourkashanian, M., Williams, A., 1999. An extended coal combustion model. *Fuel* 78, 1745-1754.
- Bai, D., 2013. Systems and methods for producing engineered fuel feed stocks from waste material, U.S. Patent, 8,579,997. MPH Energy LLC, United States.
- Baskakov, A.P., 2014. The prospects for incineration of municipal solid waste in Russia in order to produce heat and electric power. *Therm. Eng.* 61, 265-273.
- Baum, M.M., Street, P.J., 1971. Predicting the combustion behaviour of coal particles. *Combustion Science and Technology* 3, 231-243.
- Baxter, L., 2005. Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy. *Fuel* 84, 1295-1302.
- BBC, 2014. Uses of electrostatics - Electrostatic precipitators, Bitesize. [http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/add\\_ocr\\_gateway/radiation/electrostaticsusesrev1.shtml](http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/add_ocr_gateway/radiation/electrostaticsusesrev1.shtml)
- Beer, J.M., 2000. Combustion technology developments in power generation in response to environmental challenges. *Progress in Energy and Combustion Science* 26, 301-327.

- Belo, L.P., Spörl, R., Shah, K.V., Elliott, L.K., Stanger, R.J., Maier, J., Wall, T.F., 2014. Sulfur capture by fly ash in air and oxy-fuel pulverised fuel combustion. *Energy & Fuels*.
- Belosevic, S., Tomanovic, I., Beljanski, V., Tucakovic, D., Zivanovic, T., 2015. Numerical prediction of processes for clean and efficient combustion of pulverized coal in power plants. *Applied Thermal Engineering* 74, 102-110.
- Bharadwaj, A., Baxter, L.L., Robinson, A.L., 2004. Effects of intraparticle heat and mass transfer on biomass devolatilization: Experimental results and model predictions. *Energy & Fuels* 18, 1021-1031.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 2007. *Transport Phenomena*. Wiley.
- Blaine, R.L., Kissinger, H.E., 2012. Homer Kissinger and the Kissinger equation. *Thermochimica Acta* 540, 1-6.
- Boavida, D., Abelha, P., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., 2003. Co-combustion of coal and non-recyclable paper and plastic waste in a fluidised bed reactor. *Fuel* 82, 1931-1938.
- Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U., 1999a. Mechanisms and kinetics of thermal decomposition of plastics from isothermal and dynamic measurements. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 50, 77-101.
- Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U., Jakobströer, P., 1999b. Modelling of isothermal and dynamic pyrolysis of plastics considering non-homogeneous temperature distribution and detailed degradation mechanism. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 49, 53-74.
- Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U., Schawaller, D., 1999c. Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 48, 93-109.
- Bohlig, J.W., Bai, D., 2013. Sorbent containing engineered fuel feed stock, in: Patent, U.S. (Ed.), U.S. Patent, 8,617,264. MPH Energy LLC. <http://www.google.com/patents/US8617264>
- Borgwardt, R.H., 1970. Kinetics of the reaction of sulfur dioxide with calcined limestone. *Environmental Science & Technology* 4, 59-63.
- Calabrese, P.A., Bai, D., 2010. Engineered fuel feed stock useful for displacement of coal in coal firing plants, U.S. Patent, 8,349,034, United States.
- Campbell, R.J., 2013. Increasing the efficiency of existing coal-fired power plants, Congressional Research Service.
- Case, P., Heap, M., McKinnon, C., Pershing, D., Payne, R., 1982. The capture and retention of sulfur species by calcium compounds during the combustion of pulverized coal, Symposium on Combustion Chemistry, Las Vegas, USA.
- Chen, J., Yao, H., Zhang, L., 2012. A study on the calcination and sulphation behaviour of limestone during oxy-fuel combustion. *Fuel* 102, 386-395.
- Chen, Z., Wang, Z., Li, Z., Xie, Y., Ti, S., Zhu, Q., 2014. Experimental investigation into pulverized-coal combustion performance and NO formation using sub-stoichiometric ratios. *Energy* 73, 844-855.



- Cheng, J., Zhou, J., Liu, J., Cao, X., Cen, K., 2009. Physicochemical characterizations and desulfurization properties in coal combustion of three calcium and sodium industrial wastes. *Energy & Fuels* 23, 2506-2516.
- Cheng, J., Zhou, J., Liu, J., Zhou, Z., Huang, Z., Cao, X., Zhao, X., Cen, K., 2003. Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review. *Progress in Energy and Combustion Science* 29, 381-405.
- Cheng, J.F., Zeng, H.C., Zhang, Z.H., Xu, M.H., 2001. The effects of solid absorbents on the emission of trace elements, SO<sub>2</sub>, and NO<sub>x</sub> during coal combustion. *International Journal of Energy Research* 25, 1043-1052.
- Cheremisinoff, N.P., 2012. Clean electricity through advanced coal technologies : Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production. William Andrew, Binghamton, NY, USA.
- Cherubini, F., Bargigli, S., Ulgiati, S., 2009. Life cycle assessment (LCA) of waste management strategies: Landfilling, sorting plant and incineration. *Energy* 34, 2116-2123.
- Cho, K.J., Keener, T.C., Khang, S.-J., 2008. A study on the conversion of trona to sodium bicarbonate. *Powder Technology* 184, 58-63.
- Chyang, C.-S., Han, Y.-L., Wu, L.-W., Wan, H.-P., Lee, H.-T., Chang, Y.-H., 2010. An investigation on pollutant emissions from co-firing of RDF and coal. *Waste Management* 30, 1334-1340.
- Cousins, A., Hughes, R.W., McCalden, D.J., Lu, D.Y., Anthony, E.J., 2011. Waste classification of slag generated in a pilot-scale entrained-flow gasifier. *Coal Combustion and Gasification Products* 4, 37-44.
- Cozzani, V., Lucchesi, A., Stoppato, G., Maschio, G., 1997. A new method to determine the composition of biomass by thermogravimetric analysis. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 75, 127-133.
- Cozzani, V., Petarca, L., Tognotti, L., 1995. Devolatilization and pyrolysis of refuse derived fuels: characterization and kinetic modelling by a thermogravimetric and calorimetric approach. *Fuel* 74, 903-912.
- Dandy, D.S., 2007. The Environment - Cleaner Combustion, What is chemical engineering? <http://navier.engr.colostate.edu/whatische/ChEL02Body.html>
- De Soete, G.G., 1975. Overall reaction rates of NO and N<sub>2</sub> formation from fuel nitrogen. *Symposium (International) on Combustion* 15, 1093-1102.
- Deeg, C., Schneider, M., Schnell, U., Scheffknecht, G., 2007. A method for modelling the co-combustion of solid recovered fuels in pulverised fuel power plants. *VDI Berichte* 1988, 345.
- Dennis, J.S., Hayhurst, A.N., 1990. Mechanism of the sulphation of calcined limestone particles in combustion gases. *Chemical Engineering Science* 45, 1175-1187.
- Dong, C., Yang, Y., Jin, B., Horio, M., 2007. The pyrolysis of sawdust and polyethylene in TG and U-shape tube reactor. *Waste Management* 27, 1557-1561.
- Dunnu, G., Maier, J., Gerhardt, A., 2009. Thermal utilization of solid recovered fuels in pulverized coal power plants and industrial furnaces as part of an integrated waste management

concept, in: Yanful, E.K. (Ed.), *Appropriate Technologies for Environmental Protection in the Developing World*. Springer Netherlands, pp. 83-91.

Dunnu, G., Maier, J., Scheffknecht, G., 2010. Ash fusibility and compositional data of solid recovered fuels. *Fuel* 89, 1534-1540.

Duong, D.N., Tillman, D.A., NA, F.W., Clinton, N., 2009. Chlorine issues with biomass cofiring in pulverized coal boilers: sources, reactions, and consequences - Literature Review, 34<sup>th</sup> International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Clearwater FL, USA.

El-Fadel, M., Findikakis, A.N., Leckie, J.O., 1997. Environmental impacts of solid waste landfilling. *Journal of Environmental Management* 50, 1-25.

Environment Canada, 2015. Global Warming Potentials. <http://www.ec.gc.ca/ges-ghg/default.asp?lang=En&n=CAD07259-1>

Fan, L.-S., Jadhav, R.A., 2002. Clean coal technologies: OSCAR and CARBONOX commercial demonstrations. *AIChE Journal* 48, 2115-2123.

Fernandez-Turiel, J.-L., Georgakopoulos, A., Gimeno, D., Papastergios, G., Kolovos, N., 2004. Ash deposition in a pulverized coal-fired power plant after high-calcium lignite combustion. *Energy & Fuels* 18, 1512-1518.

Fogler, S.H., 1992. *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Fourth ed. Pearson Education, New Jersey.

Foo, H., Teong, L.K., Fernando, N., Mohamed, A.R., 2011. Flue gas desulphurization at low temperatures using coal fly ash/Ca-based sorbent: determination of rate limiting step. *Journal of Advanced Chemical Engineering* 1.

Förtlisch, D., Kluger, F., Schnell, U., Spliethoff, H., Hein, K.R.G., 1998. A kinetic model for the prediction of no emissions from staged combustion of pulverized coal. *Symposium (International) on Combustion* 27, 3037-3044.

Franco, A., Diaz, A.R., 2009. The future challenges for "clean coal technologies": Joining efficiency increase and pollutant emission control. *Energy* 34, 348-354.

Fritsky, K.J., Miller, D.L., Cernansky, N.P., 1994. Methodology for modeling the devolatilization of refuse-derived fuel from thermogravimetric analysis of municipal solid waste components. *Air & Waste* 44, 1116-1123.

Garcia, A.N., Marcilla, A., Font, R., 1995. Thermogravimetric kinetic study of the pyrolysis of municipal solid waste. *Thermochimica Acta* 254, 277-304.

Gaur, U., Wunderlich, B., 1981a. Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. II. Polyethylene. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 10, 119-152.

Gaur, U., Wunderlich, B., 1981b. Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. IV. Polypropylene. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 10, 1051-1064.

Gaur, U., Wunderlich, B., 1982. Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. V. Polystyrene. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 11, 313-325.

- Ghosh-Dastidar, A., Mahuli, S.K., Agnihotri, R., Fan, L.-S., 1996. Investigation of high-reactivity calcium carbonate sorbent for enhanced SO<sub>2</sub> capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35, 598-606.
- Glarborg, P., Jensen, A.D., Johnsson, J.E., 2003. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems. *Progress in Energy and Combustion Science* 29, 89-113.
- Global Energy Observatory, 2015. Current list of coal power plants. <http://globalenergyobservatory.org/list.php?db=PowerPlants&type=Coal>
- Goldewijk, K.K., 2014. Environmental quality since 1820. *How Was Life?*, 179-198.
- Goots, T., DePero, M., Nolan, P., 1992. LIMB demonstration project extension and Coolside demonstration. Babcock and Wilcox Co., Barberton, OH (United States).
- Grammelis, P., Basinas, P., Malliopoulou, A., Sakellariopoulos, G., 2009. Pyrolysis kinetics and combustion characteristics of waste recovered fuels. *Fuel* 88, 195-205.
- Grieco, E.M., Baldi, G., 2012. Pyrolysis of polyethylene mixed with paper and wood: Interaction effects on tar, char and gas yields. *Waste Management* 32, 833-839.
- Güldür, Ç., Doğu, G., Doğu, T., 2001. Kinetics of trona sulfur dioxide reaction. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 40, 13-18.
- Gupta, M., Yang, J., Roy, C., 2003. Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles. *Fuel* 82, 919-927.
- Hajaligol, M.R., Howard, J.B., Longwell, J.P., Peters, W.A., 1982. Product compositions and kinetics for rapid pyrolysis of cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 21, 457-465.
- Hansen, P.F.B., Andersen, K.H., Wieck-Hansen, K., Overgaard, P., Rasmussen, I., Frandsen, F.J., Hansen, L.A., Dam-Johansen, K., 1998. Co-firing straw and coal in a 150-MWe utility boiler: in situ measurements. *Fuel Processing Technology* 54, 207-225.
- He, R., Suda, T., Takafuji, M., Hirata, T., Sato, J.i., 2004. Analysis of low NO emission in high temperature air combustion for pulverized coal. *Fuel* 83, 1133-1141.
- Heinzel, T., Siegle, V., Spliethoff, H., Hein, K.R.G., 1998. Investigation of slagging in pulverized fuel co-combustion of biomass and coal at a pilot-scale test facility. *Fuel Processing Technology* 54, 109-125.
- Hernandez-Atonal, F.D., Ryu, C., Sharifi, V.N., Swithenbank, J., 2007. Combustion of refuse-derived fuel in a fluidised bed. *Chemical Engineering Science* 62, 627-635.
- Hilber, T., Maier, J., Scheffknecht, G., Agraniotis, M., Grammelis, P., Kakaras, E., Glorius, T., Becker, U., Derichs, W., Schiffer, H.-P., Jong, M.D., Torri, L., 2007. Advantages and possibilities of solid recovered fuel cocombustion in the European energy sector. *Journal of the Air & Waste Management Association* 57, 1178-1189.
- Hill, S.C., Douglas Smoot, L., 2000. Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science* 26, 417-458.
- Holman, J.P., 2002. *Heat transfer*, 9 ed. McGraw-Hill.

Huilin, L., Guangbo, Z., Rushan, B., Yongjin, C., Gidaspow, D., 2000. A coal combustion model for circulating fluidized bed boilers. *Fuel* 79, 165-172.

IEA Clean Coal Center, Pulverized coal combustion. <http://www.iea-coal.org.uk/site/2010/database-section/ccts/pulverised-coal-combustion-pcc?>

Incropera, F.P., DeWitt, D.P., Bergman, T.L., Lavine, A.S., 2007. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 6 th ed. John Wiley & Sons.

International Energy Agency, 2014. Coal. <http://www.iea.org/topics/coal/>

Iowa DNR, Bag Houses or Fabric Filters. Iowa Department of Natural Resources. <http://www.iowadnr.gov/Environment/AirQuality/HowAirPollutionIsControlled/BagHousesOrFabricFilters.aspx>

Iowa DNR, Electrostatic Precipitators. Iowa Department of Natural Resources. <http://www.iowadnr.gov/Environment/AirQuality/HowAirPollutionIsControlled/ElectrostaticPrecipitators.aspx>

Jakab, E., Blazso, M., Faix, O., 2001. Thermal decomposition of mixtures of vinyl polymers and lignocellulosic materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58, 49-62.

Jia, L., Salvador, C., Granatstein, D., Anthony, E.J., 2002. NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> removal by NaHCO<sub>3</sub>. CETC-O, NRCan.

Jozewicz, W., Kirchgessner, D., 1989. Activation and reactivity of novel calcium-based sorbents for dry SO<sub>2</sub> control in boilers. *Powder technology* 58, 221-229.

Kaminski, J., 2003. Technologies and costs of SO<sub>2</sub>-emissions reduction for the energy sector. *Applied Energy* 75, 165-172.

Kaplan, P.O., DeCarolus, J., Thorneloe, S., 2009. Is it better to burn or bury waste for clean electricity generation? *Environmental Science & Technology* 43, 1711-1717.

Karditsas, P.J., Baptiste, M.-J., 1995. Thermal and structural properties of fusion related materials. UKAEA, Culham. <http://aries.ucsd.edu/LIB/PROPS/PANOS/matintro.html>

Keener, T.C., Davis, W.T., 1984. Study of the Reaction of SO<sub>2</sub> with NaHCO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Journal of the Air Pollution Control Association* 34, 651-654.

Kikuchi, R., 2006. Alternative by-products of coal combustion and simultaneous SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> treatment of coal-fired flue gas: approach to environmentally friendly use of low-rank coal, in: Sajwan, K., Twardowska, I., Punshon, T., Alva, A. (Eds.), *Coal Combustion Byproducts and Environmental Issues*. Springer New York, pp. 21-32.

Kim, M.R., Buonomo, E.L., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L., 2010. The thermochemical processing of municipal solid wastes: thermal events and the kinetics of pyrolysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 32, 1207-1214.

Kissinger, H.E., 1956. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 57, 217 - 221.

Knicker, H., Hatcher, P.G., Scaroni, A., 1996. A solid-state <sup>15</sup>N NMR spectroscopic investigation of the origin of nitrogen structures in coal. *International journal of coal geology* 32, 255-278.

- Ko, A.S., Chang, N.-B., 2008. Optimal planning of co-firing alternative fuels with coal in a power plant by grey nonlinear mixed integer programming model. *Journal of Environmental Management* 88, 11-27.
- Kupka, T., Mancini, M., Irmer, M., Weber, R., 2008. Investigation of ash deposit formation during co-firing of coal with sewage sludge, saw-dust and refuse derived fuel. *Fuel* 87, 2824-2837.
- Le Bris, T., Cadavid, F., Caillat, S., Pietrzyk, S., Blondin, J., Baudoin, B., 2007. Coal combustion modelling of large power plant, for NO<sub>x</sub> abatement. *Fuel* 86, 2213-2220.
- Li, S., Xu, T., Sun, P., Zhou, Q., Tan, H., Hui, S., 2008. NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> emissions of a high sulfur self-retention coal during air-staged combustion. *Fuel* 87, 723-731.
- Lin, K.-S., Wang, H.P., Liu, S.H., Chang, N.-B., Huang, Y.J., Wang, H.C., 1999. Pyrolysis kinetics of refuse-derived fuel. *Fuel Processing Technology* 60, 103-110.
- Lindgren, E.R., Pershing, D.W., Kirchgessner, D., Drehmel, D., 1992. Fuel rich sulfur capture in a combustion environment. *Environmental Science & Technology* 26, 1427-1433.
- Lindström, E., Sandström, M., Boström, D., Öhman, M., 2007. Slagging Characteristics during Combustion of Cereal Grains Rich in Phosphorus. *Energy & Fuels* 21, 710-717.
- Liu, C.-Y., Yin, R.-H., Zhang, R.-Z., Luo, Y.-H., 2012. Experimental and kinetic study of NO<sub>x</sub> reduction by reburning using syngas from updraft biomass gasification with phenol as a model compound for tar. *Energy & Fuels* 26, 3739-3746.
- Liu, G.-Q., Itaya, Y., Yamazaki, R., Mori, S., Yamaguchi, M., Kondoh, M., 2001. Fundamental study of the behavior of chlorine during the combustion of single RDF. *Waste Management* 21, 427-433.
- Liu, Y., Bisson, T.M., Yang, H., Xu, Z., 2010. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up. *Fuel Processing Technology* 91, 1175-1197.
- Lowe, H.J., Lucas, D.H., 1953. The physics of electrostatic precipitation. *British Journal of Applied Physics* 4.
- Maffei, T., Frassoldati, A., Cuoci, A., Ranzi, E., Faravelli, T., 2013. Predictive one step kinetic model of coal pyrolysis for CFD applications. *Proceedings of the Combustion Institute* 34, 2401-2410.
- Magdziarz, A., Wilk, M., 2013. Thermogravimetric study of biomass, sewage sludge and coal combustion. *Energy Conversion and Management* 75, 425-430.
- Mani, T., Murugan, P., Abedi, J., Mahinpey, N., 2010. Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: Effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics. *Chemical Engineering Research and Design* 88, 952-958.
- Marin, N., Collura, S., Sharypov, V.I., Beregovtsova, N.G., Baryshnikov, S.V., Kutnetzov, B.N., Cebolla, V., Weber, J.V., 2002. Copyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures. Part II: characterisation of the liquid phases. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 65, 41-55.
- McLean, K.J., 1988. Electrostatic precipitators. *Physical Science, Measurement and Instrumentation, Management and Education - Reviews*, IEE Proceedings A 135, 347-361.

- Merryman, E.L., Levy, A., 1967. Kinetics of sulfur-oxide formation in Flames: II. Low pressure H<sub>2</sub>S flames. *Journal of the Air Pollution Control Association* 17, 800-806.
- Miles, T.R., Miles Jr, T.R., Baxter, L.L., Bryers, R.W., Jenkins, B.M., Oden, L.L., 1996. Boiler deposits from firing biomass fuels. *Biomass and Bioenergy* 10, 125-138.
- Milne, C.R., Silcox, G.D., Pershing, D.W., Kirchgessner, D.A., 1990. High-temperature, short-time sulfation of calcium-based sorbents. 2. Experimental data and theoretical model predictions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 29, 2201-2214.
- Mitchell, J.W., Tarbell, J.M., 1982. A kinetic model of nitric oxide formation during pulverized coal combustion. *AIChE Journal* 28, 302-311.
- Moradian, F., Pettersson, A., Richards, T., 2015. A thermodynamic equilibrium model applied to predict the fouling tendency in a commercial fluidized-bed boiler, combusting solid waste. *Energy & Fuels*.
- Moretti, A.L., Jones, C.S., 2012. Advanced emissions control technologies for coal-fired power plants, Power-Gen Asia, Bangkok, Thailand.
- Müller, M., Schnell, U., Scheffknecht, G., 2013. Modelling the fate of sulphur during pulverized coal combustion under conventional and oxy-fuel conditions. *Energy Procedia* 37, 1377-1388.
- Muzio, L.J., Often, G.R., 1987. Assessment of dry sorbent emission control technologies Part I. Fundamental processes. *Journal of the Air Pollution Control Association* 37, 642-654.
- Muzio, L.J., Quartucy, G.C., 1997. Implementing NO<sub>x</sub> control: research to application. *Progress in Energy and Combustion Science* 23, 233-266.
- Newkirk, A.E., Aliferis, I., 1958. Drying and decomposition of sodium carbonate. *Analytical Chemistry* 30, 982-984.
- Newton, G.H., Chen, S.L., Kramlich, J.C., 1989. Role of porosity loss in limiting SO<sub>2</sub> capture by calcium based sorbents. *AIChE Journal* 35, 988-994.
- Nimmo, W., Patsias, A.A., Hampartsoumian, E., Gibbs, B.M., Williams, P.T., 2004. Simultaneous reduction of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emissions from coal combustion by calcium magnesium acetate. *Fuel* 83, 149-155.
- Ninomiya, Y., Zhang, L., Sato, A., Dong, Z., 2004. Influence of coal particle size on particulate matter emission and its chemical species produced during coal combustion. *Fuel processing technology* 85, 1065-1088.
- Niu, S., Han, K., Lu, C., 2011. Release of sulfur dioxide and nitric oxide and characteristic of coal combustion under the effect of calcium based organic compounds. *Chemical Engineering Journal* 168, 255-261.
- Noda, N., Makino, H., 2010. Influence of operating temperature on performance of electrostatic precipitator for pulverized coal combustion boiler. *Advanced Powder Technology* 21, 495-499.
- Nunn, T.R., Howard, J.B., Longwell, J.P., Peters, W.A., 1985. Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of sweet gum hardwood. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 24, 836-844.
- Often, G.R., McElroy, M.W., Muzio, L.J., 1987. Assessment of Dry Sorbent Emission Control Technologies Part II. Applications. *JAPCA* 37, 968-980.

Okino, E.Y.A., Santana, M.A.E., de Souza, M.R., 2000. Utilization of wastepaper to manufacture low density boards. *Bioresource Technology* 73, 77-79.

Omega, Thermocouples - Introduction to Temperature Measurements. <http://www.omega.com/prodinfo/thermocouples.html>

Østberg, M., Glarborg, P., Jensen, A., Johnsson, J.E., Pedersen, L.S., Dam-Johansen, K., 1998. A model of the coal reburning process. *Symposium (International) on Combustion* 27, 3027-3035.

Özyuguran, A., Ersoy-Meriçboyu, A., 2012. Using hydrated lime and dolomite for sulfur dioxide removal from flue gases. *Chemical Engineering Transactions* 29, 1051-1056.

Panagiotou, T., Levendis, Y., 1994. A study on the combustion characteristics of PVC, poly (styrene), poly (ethylene), and poly (propylene) particles under high heating rates. *Combustion and flame* 99, 53-74.

Patsias, A.A., Nimmo, W., Gibbs, B.M., Williams, P.T., 2005. Calcium-based sorbents for simultaneous NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub> reduction in a down-fired furnace. *Fuel* 84, 1864-1873.

Pavlish, J.H., Sondreal, E.A., Mann, M.D., Olson, E.S., Galbreath, K.C., Laudal, D.L., Benson, S.A., 2003. Status review of mercury control options for coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology* 82, 89-165.

Peacock, A., 2000. *Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications*. CRC Press.

Pilat, M.J., Wilder, J.M., 2007. Pilot scale SO<sub>2</sub> control by dry sodium bicarbonate injection and an electrostatic precipitator. *Environmental Progress* 26, 263-270.

Pronobis, M., 2005. Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations. *Biomass and Bioenergy* 28, 375-383.

Pronobis, M., 2006. The influence of biomass co-combustion on boiler fouling and efficiency. *Fuel* 85, 474-480.

Psomopoulos, C.S., 2014. Residue derived fuels as an alternative fuel for the Hellenic power generation sector and their potential for emissions reduction. *AIMS Energy* 2, 321-341.

Radmanesh, R., Chaouki, J., Guy, C., 2006. Biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor: Experiments and modeling. *AIChE Journal* 52, 4258-4272.

Raghunathan, K., Gullett, B.K., 1996. Role of sulfur in reducing PCDD and PCDF formation. *Environmental Science & Technology* 30, 1827-1834.

Raman, P., Walawender, W.P., Fan, L.T., Howell, J.A., 1981. Thermogravimetric analysis of biomass. Devolatilization studies on feedlot manure. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 20, 630-636.

Robinson, A.L., Junker, H., Buckley, S.G., Sclipa, G., Baxter, L.L., 1998. Interactions between coal and biomass when cofiring. *Symposium (International) on Combustion* 27, 1351-1359.

Russell, N.V., Wigley, F., Williamson, J., 2002. The roles of lime and iron oxide on the formation of ash and deposits in PF combustion. *Fuel* 81, 673-681.

Ryan, B., Ledda, A., 1997. A review of sulphur in coal: with specific reference to the Telkwa deposit, northwestern British Columbia. *Geological Fieldwork*, 1998-1991.

- Samaras, C., Drezner, J.A., Willis, H.H., 2011. Characterizing the U.S. Industrial Base for Coal-Powered Electricity. RAND Corporation, Santa Monica, CA, USA.
- Sami, M., Annamalai, K., Wooldridge, M., 2001. Co-firing of coal and biomass fuel blends. *Progress in Energy and Combustion Science* 27, 171-214.
- Sarabèr, A.J., 2014. Co-combustion and its impact on fly ash quality; full-scale experiments. *Fuel Processing Technology* 128, 68-82.
- Sauriol, P., Rakib, A., Shabanian, J., Jafari, R., Bai, D., Chaouki, J., 2015. Reduction of criteria air contaminants during co-combustion of coal with ReEngineered Feedstock<sup>TM</sup> (ReEF) in a bubbling fluidized bed combustor, 22nd Fluidized Bed Conference, Turku, Finland.
- Scala, F., D'Ascenzo, M., Lancia, A., 2004. Modeling flue gas desulfurization by spray-dry absorption. *Separation and Purification Technology* 34, 143-153.
- Schnelle, K.B., Brown, C.A., 2001. Control of SO<sub>x</sub>, Air Pollution Control Technology Handbook. CRC Press, pp. 1-21.
- Schweinfurth, S.P., 2009. An introduction to coal quality, The National Coal Resource Assessment Overview. U.S. Geological Survey Professional Paper.
- Senior, C., Bustard, C.J., Durham, M., Baldrey, K., Michaud, D., 2004. Characterization of fly ash from full-scale demonstration of sorbent injection for mercury control on coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology* 85, 601-612.
- Sharypov, V.I., Marin, N., Beregovtsova, N.G., Baryshnikov, S.V., Kuznetsov, B.N., Cebolla, V.L., Weber, J.V., 2002. Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I: influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 64, 15-28.
- Shemwell, B., Atal, A., Levendis, Y.A., Simons, G.A., 2000. A laboratory investigation on combined in-furnace sorbent injection and hot F<sub>2</sub> gas filtration to simultaneously capture SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl, and particulate emissions. *Environmental Science & Technology* 34, 4855-4866.
- Shi, L., Liu, G., Higgins, B.S., Benson, L., 2011. Computational modeling of furnace sorbent injection for SO<sub>2</sub> removal from coal-fired utility boilers. *Fuel Processing Technology* 92, 372-378.
- Skalska, K., Miller, J.S., Ledakowicz, S., 2010. Trends in NO<sub>x</sub> abatement: A review. *Science of The Total Environment* 408, 3976-3989.
- Skrifvars, B.-J., Backman, R., Hupa, M., Sfiris, G., Abyhammar, T., Lyngfelt, A., 1998. Ash behaviour in a CFB boiler during combustion of coal, peat or wood. *Fuel* 77, 65-70.
- Smith, I.W., 1982. The combustion rates of coal chars: a review, Symposium (International) on combustion. Elsevier, pp. 1045-1065.
- Smith, S.J., van Aardenne, J., Klimont, Z., Andres, R.J., Volke, A., Delgado Arias, S., 2011. Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 1101-1116.
- Smoot, L.D., Smith, P.J., 1985. Coal Combustion and Gasification. Springer.
- Sorum, L., Gronli, M.G., Hustad, J.E., 2001. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes. *Fuel* 80, 1217-1227.



Speight, J.G., 2013. Clean coal technologies for power generation. *Coal-Fired Power Generation Handbook*, 579-644.

Spliethoff, H., Hein, K.R.G., 1998. Effect of co-combustion of biomass on emissions in pulverized fuel furnaces. *Fuel Processing Technology* 54, 189-205.

Srinivasan, R., 2004. Study of Trona (Sodium sesquicarbonate) reactivity with sulfur dioxide in a simulated flue gas, Department of Civil and Environmental Engineering. University of Cincinnati.

Srivastava, R.K., Jozewicz, W., Singer, C., 2001. SO<sub>2</sub> scrubbing technologies: A review. *Environmental Progress* 20, 219-228.

Stoliarov, S.I., Walters, R.N., 2008. Determination of the heats of gasification of polymers using differential scanning calorimetry. *Polymer Degradation and Stability* 93, 422-427.

Stouffer, M.R., Yoon, H., 1989. An investigation of CaO sulfation mechanisms in boiler sorbent injection. *AIChE Journal* 35, 1253-1262.

Su, S., Pohl, J.H., Holcombe, D., Hart, J.A., 2001. Slagging propensities of blended coals. *Fuel* 80, 1351-1360.

Swisher, J., Schwerdtfeger, K., 1992. Review of metals and binary oxides as sorbents for removing sulfur from coal-derived gases. *Journal of Materials Engineering and Performance* 1, 399-407.

Szewczyk, D., Jankowski, R., Ślęfarski, R., Chmielewski, J., 2015. Experimental study of the combustion process of gaseous fuels containing nitrogen compounds with the use of new, low-emission Zonal Volumetric Combustion technology. *Energy*.

Taniguchi, M., Yamamoto, K., Kobayashi, H., Kiyama, K., 2002. A reduced NO<sub>x</sub> reaction model for pulverized coal combustion under fuel-rich conditions. *Fuel* 81, 363-371.

Templeton, C.C., 1978. Pressure-temperature relationship for decomposition of sodium bicarbonate from 200 to 600.degree.F. *Journal of Chemical & Engineering Data* 23, 7-11.

Thomas, J., 2013. Thermal Properties of Paper. [http://www.ehow.com/list\\_6893512\\_thermal-properties-paper.html](http://www.ehow.com/list_6893512_thermal-properties-paper.html). [http://www.ehow.com/list\\_6893512\\_thermal-properties-paper.html](http://www.ehow.com/list_6893512_thermal-properties-paper.html)

Tillman, D.A., Duong, D., Miller, B., 2009. Chlorine in solid fuels fired in pulverized fuel boilers-sources, forms, reactions, and consequences: A literature review. *Energy and Fuels* 23, 3379-3391.

Tripathi, D., 2002. Practical guide to polypropylene. Rapra technology.

U.S. NETL, 2001. Integrated dry NO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub> emissions control system - A DOE assessment, in: US Department of Energy (Ed.), National Energy Technology Laboratory.

UCS, Environmental impacts of coal power: air pollution. Union of Concerned Scientists. [http://www.ucsusa.org/clean\\_energy/coalvswind/c02c.html](http://www.ucsusa.org/clean_energy/coalvswind/c02c.html)

US EIA, U.S. Energy Mapping System. <http://www.eia.gov/state/maps.cfm>

US EIA, 2011. Age of electric power generators varies widely. <http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=1830>

- US EIA, 2012. International energy data and analysis - Total Coal Consumption. <http://www.eia.gov/beta/international/>
- US EIA, 2013. International Energy Outlook. U.S. Department of Energy.
- US EIA, 2015. Annual Energy Outlook 2015. U.S. Department of Energy.
- US EPA, 2003. Flue Gas Desulfurization, Air Pollution Control Technology - Fact Sheet ed.
- US EPA, 2010. Available and emerging technologies for reducing greenhouse gas emissions from coal-fired electric generating units.
- US EPA, 2012. How does electricity affect the environment?, in: Agency, U.S.E.P. (Ed.). <http://www.epa.gov/cleanenergy/energy-and-you/affect/index.html>
- US EPA, 2015. Advancing sustainable materials management: 2013 Fact sheet in: US Environmental Protection Agency (Ed.).
- Uusitalo, M.A., Vuoristo, P.M.J., Mäntylä, T.A., 2004. High temperature corrosion of coatings and boiler steels below chlorine-containing salt deposits. *Corrosion Science* 46, 1311-1331.
- Vassilev, S.V., Vassileva, C.G., Vassilev, V.S., 2015. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. *Fuel* 158, 330-350.
- Verdone, N., De Filippis, P., 2004. Thermodynamic behaviour of sodium and calcium based sorbents in the emission control of waste incinerators. *Chemosphere* 54, 975-985.
- Vuthaluru, H.B., 1999. Remediation of ash problems in pulverised coal-fired boilers. *Fuel* 78, 1789-1803.
- Walawska, B., Szymanek, A., Pajdak, A., Nowak, M., 2014. Flue gas desulfurization by mechanically and thermally activated sodium bicarbonate. *Polish Journal of Chemical Technology* 16, 56-62.
- Wan, H.-P., Chang, Y.-H., Chien, W.-C., Lee, H.-T., Huang, C.C., 2008. Emissions during co-firing of RDF-5 with bituminous coal, paper sludge and waste tires in a commercial circulating fluidized bed co-generation boiler. *Fuel* 87, 761-767.
- Wang, G., Silva, R.B., Azevedo, J.L.T., Martins-Dias, S., Costa, M., 2014. Evaluation of the combustion behaviour and ash characteristics of biomass waste derived fuels, pine and coal in a drop tube furnace. *Fuel* 117, Part A, 809-824.
- Wang, J., Wu, Y., Anthony, E.J., 2007a. Reactions of solid  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and formation of sodium carbonate sulfate double salts. *Thermochimica Acta* 459, 121-124.
- Wang, W., Bjerle, I., 1998. Modeling of high-temperature desulfurization by Ca-based sorbents. *Chemical Engineering Science* 53, 1973-1989.
- Wang, W., Zhong, Q., Ye, Z., Bjerle, I., 1995. Simultaneous reduction of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  in an entrained-flow reactor. *Fuel* 74, 267-272.
- Wang, Z., Zhou, J., Wen, Z., Liu, J., Cen, K., 2007b. Effect of mineral matter on NO reduction in coal reburning process. *Energy & fuels* 21, 2038-2043.
- Weeks, T., 2012. South Carolina electric & gas Canadys generating station unit 2 - Combustion side parametric testing and boiler mapping. Innovative Combustion Technologies, Inc.

- Weeks, T., 2013. South Carolina electric & gas Canadys generating station unit 2 - ReEF trial burn evaluation. Innovative Combustion Technologies, Inc.
- Wei, X., Wang, Y., Liu, D., Sheng, H., Tian, W., Xiao, Y., 2009. Release of sulfur and chlorine during cofiring RDF and coal in an internally circulating fluidized bed. *Energy & Fuels* 23, 1390-1397.
- Western Research Institute, 2005. Optimization of trona/limestone injection for SO<sub>2</sub> control in coal-fired boilers.
- Wey, M.Y., Chang, C.L., 1995. Kinetic study of polymer incineration. *Polymer Degradation and Stability* 48, 25-33.
- Wigley, F., Williamson, J., 1998. Modelling fly ash generation for pulverised coal combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* 24, 337-343.
- Williams, P.T., Besler, S., 1996. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy* 7, 233-250.
- Wolski, N., Maier, J., Hein, K.R.G., 2002. Trace metal partitioning from co-combustion of RDF and bituminous coal. *IFRF Combustion Journal Article number* 200203.
- Woodside, W., Messmer, J.H., 1961. Thermal conductivity of porous media. I. Unconsolidated sands. *Journal of Applied Physics* 32, 1688-1699.
- Worldwatch Institute, 2012. Global Municipal Solid Waste Continues to Grow. <http://www.worldwatch.org/global-municipal-solid-waste-continues-grow>
- Wu, C., Khang, S.-J., Keener, T.C., Lee, S.-K., 2004. A model for dry sodium bicarbonate duct injection flue gas desulfurization. *Advances in Environmental Research* 8, 655-666.
- Wu, C.-H., Chang, C.-Y., Lin, J.-P., Hwang, J.-Y., 1997. Thermal treatment of coated printing and writing paper in MSW: pyrolysis kinetics. *Fuel* 76, 1151-1157.
- Wu, H., Glarborg, P., Frandsen, F.J., Dam-Johansen, K., Jensen, P.A., Sander, B., 2011a. Co-combustion of pulverized coal and solid recovered fuel in an entrained flow reactor: General combustion and ash behaviour. *Fuel* 90, 1980-1991.
- Wu, H., Glarborg, P., Frandsen, F.J., Dam-Johansen, K., Jensen, P.A., Sander, B., 2013. Trace elements in co-combustion of solid recovered fuel and coal. *Fuel Processing Technology* 105, 212-221.
- Wu, H., Pedersen, A.J., Glarborg, P., Frandsen, F.J., Dam-Johansen, K., Sander, B., 2011b. Formation of fine particles in co-combustion of coal and solid recovered fuel in a pulverized coal-fired power station. *Proceedings of the Combustion Institute* 33, 2845-2852.
- Xiang, W., Han, B., Zhou, D., Nzihou, A., 2012. Physicochemical properties and heavy metals leachability of fly ash from coal-fired power plant. *International Journal of Mining Science and Technology* 22, 405-409.
- Xu, X., Chen, C., Qi, H., He, R., You, C., Xiang, G., 2000. Development of coal combustion pollution control for SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> in China. *Fuel Processing Technology* 62, 153-160.
- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Bland, A.E., Judkins, R.R., 2007. Adsorbents for capturing mercury in coal-fired boiler flue gas. *Journal of Hazardous Materials* 146, 1-11.

- Yang, T.-h., Lú, F., Kai, X.-p., He, Y.-g., Li, R.-d., 2012. Mechanism of coal and biomass co-combustion: Deposition characteristics. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 40, 273-278.
- Ye, Z., Wang, W., Zhong, Q., Bjerle, I., 1995. High temperature desulfurization using fine sorbent particles under boiler injection conditions. *Fuel* 74, 743-750.
- Yu, D., Xu, M.H., Liu, X., Huang, J., Li, G., 2005. Mechanisms of submicron and residual ash particle formation during pulverised coal combustion: A comprehensive review. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing* 13, 467-482.
- Zhang, L., Sato, A., Ninomiya, Y., 2002. CCSEM analysis of ash from combustion of coal added with limestone. *Fuel* 81, 1499-1508.
- Zheng, J., Jin, Y.-q., Chi, Y., Wen, J.-m., Jiang, X.-g., Ni, M.-j., 2009. Pyrolysis characteristics of organic components of municipal solid waste at high heating rates. *Waste Management* 29, 1089-1094.
- Zhou, C., Sendt, K., Haynes, B.S., 2013. Experimental and kinetic modelling study of H<sub>2</sub>S oxidation. *Proceedings of the Combustion Institute* 34, 625-632.
- Zhou, J., Masutani, S.M., Ishimura, D.M., Turn, S.Q., Kinoshita, C.M., 1997. Release of fuel-bound nitrogen in biomass during high temperature pyrolysis and gasification, *Energy Conversion Engineering Conference, 1997. IECEC-97., Proceedings of the 32nd Intersociety*, pp. 1785-1790 vol.1783.
- Zhu, C., Chu, S., Tompsett, G.A., Yang, J., Mountziaris, T., Dauenhauer, P.J., 2014. ReEngineered Feedstocks for Pulverized Coal Combustion Emissions Control. *Industrial & Engineering Chemistry Research*.

## ANNEXE A – CHOIX DES ÉPAISSEURS DES ISOLANTS THERMIQUES DU RÉACTEUR

Les épaisseurs de chacun des isolants ont été choisies afin de minimiser les pertes de chaleur le long du réacteur, tout en ne dépassant pas les températures maximales d'opération de chacun des matériaux. La perte de chaleur le long du réacteur ainsi que les températures à l'interface de chacun des matériaux ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$  et  $T_5$ ) ont été calculées pour différentes épaisseurs ( $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$ ,  $r_4$  et  $r_5$ ) de Krincon® (kr), Kaowool® (ka) et DynaGuard™ (dy) à l'aide d'un modèle numérique développé dans Matlab® 2011. La figure 9-1 illustre la position des différentes couches d'isolation ainsi que la position de  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$  et  $T_5$ .

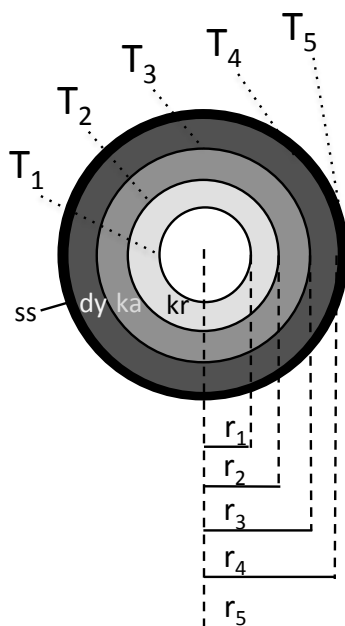


Figure A-1: Coupe transversale de la partie inférieure du réacteur.

Le modèle est construit de la façon suivante:

1. A l'entrée du réacteur ( $z = 0$ ), la température de la paroi intérieure du réacteur est présumée égale à  $1650^{\circ}\text{C}$ , la température du gaz. La condition frontière correspondante et dès lors:

$$T_1(z = 0) = T_0 = 1650^{\circ}\text{C} \quad (\text{A-1})$$

2. Pour  $z > 0$ , la température de la paroi intérieure est évaluée en prenant en compte les pertes de chaleur par conduction à travers la paroi:

$$T_1(z \neq 0) = T_{inf} + (T_0 - T_{inf}) \exp \left( \frac{-2\pi z}{c_p w \left( \frac{\ln \left( \frac{r_2}{r_1} \right)}{k_{kr}} + \frac{\ln \left( \frac{r_3}{r_2} \right)}{k_{ka}} + \frac{\ln \left( \frac{r_4}{r_3} \right)}{k_{dy}} + \frac{\ln \left( \frac{r_5}{r_4} \right)}{k_{ss}} + \frac{1}{r_5 h} \right)} \right) \quad (A-2)$$

Avec  $T_{inf}$  la température ambiante estimée à 25°C,  $c_p$  la capacité calorifique de l'air (J/kg K),  $w$  le débit massique d'air (kg/s),  $k_i$  la conductivité thermique du matériau  $i$  (W/m K) et  $h$  le coefficient d'échange de chaleur par convection naturelle de l'air ambiant, estimé égal à 10W/m<sup>2</sup>K (Holman, 2002).

3. Les pertes de chaleur à travers les différentes couches d'isolants et vers l'air ambiant sont données par:

$$r_0 q_0(z) = \frac{T_1(z) - T_{inf}}{\frac{\ln \left( \frac{r_2}{r_1} \right)}{k_{kr}} + \frac{\ln \left( \frac{r_3}{r_2} \right)}{k_{ka}} + \frac{\ln \left( \frac{r_4}{r_3} \right)}{k_{dy}} + \frac{\ln \left( \frac{r_5}{r_4} \right)}{k_{ss}} + \frac{1}{r_5 h}} \quad (A-3)$$

4. Les autres températures ( $T_2$  à  $T_5$ ) sont calculées en ne considérant que les pertes par conduction au travers des parois:

$$T_2(z) = T_1(z) - r_0 q_0(z) \frac{k_{kr}}{\ln \left( \frac{r_2}{r_1} \right)} \quad (A-4)$$

$$T_3(z) = T_2(z) - r_0 q_0(z) \frac{k_{ka}}{\ln \left( \frac{r_3}{r_2} \right)} \quad (A-5)$$

$$T_4(z) = T_3(z) - r_0 q_0(z) \frac{k_{dy}}{\ln \left( \frac{r_4}{r_3} \right)} \quad (A-6)$$

$$T_5(z) = T_4(z) - r_0 q_0(z) \frac{k_{ss}}{\ln\left(\frac{r_5}{r_4}\right)} \quad (\text{A-7})$$

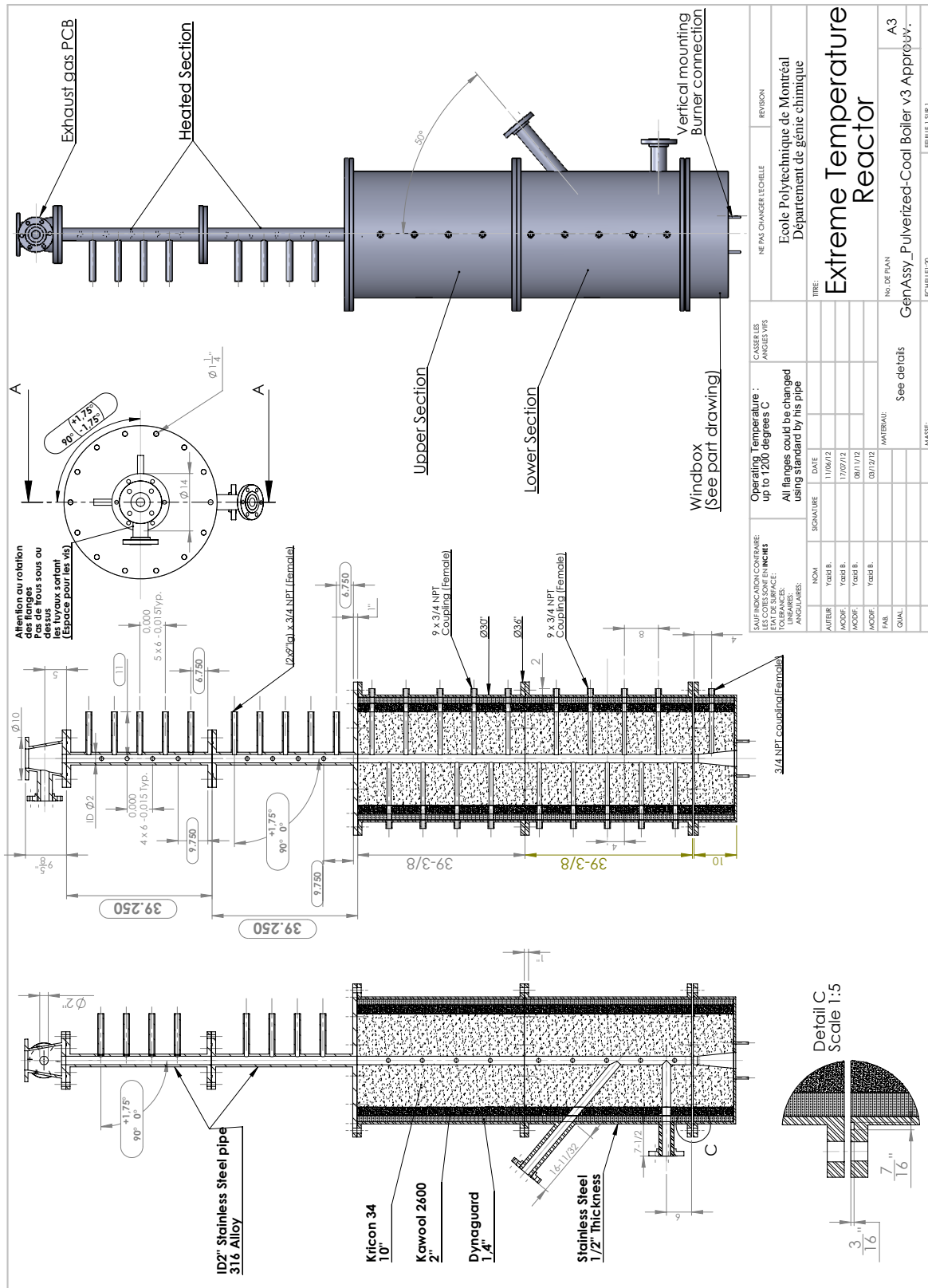
A partir des informations provenant des fiches techniques fournies par les manufacturiers, les relations suivantes ont été établies entre la conductivité thermique des matériaux et la température:

- $k_{kr} = -0.001 T + 4.5691$
- $k_{ka} = 0.0003 T - 0.114$
- $k_{dy} = 4 * 10^{-8} T^2 - 9 * 10^{-6} T + 0.021$
- $k_{ss} = 33 \text{ W/m K}$  et considérée constante.

Dès lors, on peut évaluer quelles sont les épaisseurs respectives de chacun des réfractaires permettant de ne pas dépasser les températures maximales de chacun des matériaux tout en minimisant les pertes de chaleur le long du réacteur mais sans dépasser un diamètre externe du réacteur raisonnable.

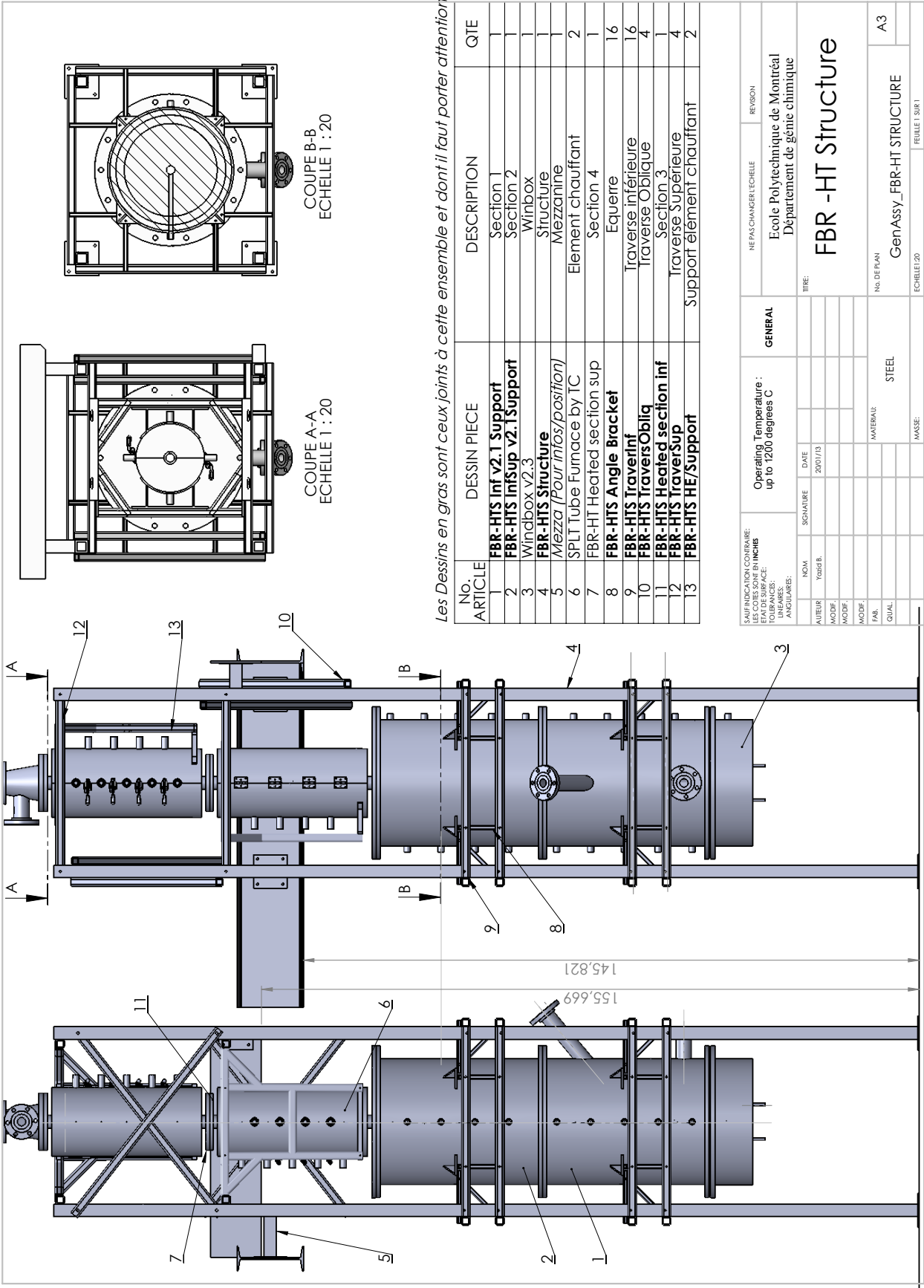
Les épaisseurs choisies résultent en un diamètre externe du réacteur de 75 cm.

## ANNEXE B – PLANS DU CR ET DE SA STRUCTURE









Les Dessins en gras sont ceux joints à cette ensemble et dont il faut porter attention

NO. ARTICLE	DESSIN PIECE	DESCRIPTION	QTE
1	<b>FBR-HTS Inf v2.1 Support</b>	Section 1	1
2	<b>FBR-HTS InfSup v2.1 Support</b>	Section 2	1
3	Windbox v2.3	Winbox	1
4	<b>FBR-HTS Structure</b>	Structure	1
5	<i>Mezza (Pour intos/position)</i>	Mezzanine	1
6	SPLT Tube Furnace by TC	Element chauffant	2
7	FBR-HT Heated section sup	Section 4	1
8	<b>FBR-HTS Angle Bracket</b>	Equerre	16
9	<b>FBR-HTS TraversInf</b>	Traverse inférieure	16
10	<b>FBR-HTS TraversObliq</b>	Traverse Oblique	4
11	<b>FBR-HTS Heated section inf</b>	Section 3	1
12	<b>FBR-HTS TraversSup</b>	Traverse Supérieure	4
13	<b>FBR-HTS HE/Support</b>	Support élément chauffant	2

SAUF INDICATION CONTRAIRE: LES COTES SONT EN INCHES DIMENSIONS SURFACE: INCHES ANGLES: NOM: YOGEL B.		NE PAS CHANGER ECHELLE		REVISION
AUTEUR	MODIF.	GENERAL		Ecole Polytechnique de Montréal Département de génie chimique
MODIF.	DATE	TITRE:		FBR -HT Structure
MODIF.	2007/113			
FAB.		MATERIAL:		STEEL
QUAL.		NO. DE PLAN		GenAssy_FBR-HT STRUCTURE
		ECHELLE: 20		A3
		MASSE:		FEUILLE 1 SUR 1

## ANNEXE C – SCHÉMA D'INSTRUMENTATION ET DE TUYAUTERIE

